



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.

Zur Bildung von Hydrogencarbonaten mehrwertiger Metalle

Von der Fakultät für Chemie und Physik

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von M. Sc. Christine Rincke (geb. Müller)

geboren am 25.12.1989 in Löbau

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Wolfgang Voigt, Freiberg

Prof. Dr. rer. nat. habil. Erich Königsberger, Murdoch

Tag der Verleihung: 15.08.2018

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgender Person erhalten:

Prof. Dr. Wolfgang Voigt

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Freiberg, 31.01.2018

Die Kapitel 3 und 4 wurden teilweise aus bereits publizierten Daten abgeleitet:

C. Rincke, S. Bette, S., R. E. Dinnebier, W. Voigt, Nickel Bicarbonate Revealed as a New Basic Carbonate, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 36, **2015**, 5913–5920

S. Bette, C. Rincke, R. E. Dinnebier, W. Voigt, Crystal Structure and Hydrate Water Content of Synthetic Hellyerite, $\text{NiCO}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für Allgemeine und Anorganische Chemie*, 642, **2016**, 652-659

C. Rincke, H. Schmidt, W. Voigt, Rebuttal of the Existence of Solid Rare Earth Bicarbonates and the Crystal Structure of Holmium Nitrate Pentahydrate, *Zeitschrift für Allgemeine und Anorganische Chemie*, 643, **2017**, 437-442.

Danksagung

Die Fertigstellung dieser Arbeit wäre ohne vielfältige Unterstützung nicht möglich gewesen. An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. W. Voigt für die Möglichkeit diese interessante Themenstellung zu bearbeiten, die Betreuung dieser Arbeit sowie für die Erstgutachtertätigkeit bedanken. Bei Herrn Prof. Dr. E. Königsberger bedanke ich mich für die Zweitgutachtertätigkeit.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Sebastian Bette und Herrn Dr. Horst Schmidt, ohne die mir die Bestimmung der in dieser Arbeit diskutierten Kristallstrukturen aus Pulver- bzw. Einkristalldaten nicht möglich gewesen wäre und es keine veröffentlichten Ergebnisse gäbe.

Bei der Arbeitsgruppe Salz- und Mineralchemie möchte ich mich für das sehr angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit bedanken. Besonderer Dank geht dabei an:

- meine Zimmerkollegen Frau M.Sc. Dorit Protze, Frau Dr. Anke Schneider und Frau Dipl.-Nat. Julia Sohr für gute Diskussionen und ein stets offenes Ohr,
- Frau Dipl.-Ing. Regina Moßig, Frau Dr. Daniela Freyer und Frau Dipl.-Chem. Iris Pasche für die Hilfe bei den XRPD-Aufnahmen,
- Frau M.Sc. Grit Losch und Frau Dr. Andrea Winkler für die Einweisung am REM,
- Frau Dr. Anke Schneider und Frau Dipl.-Phys. Tatjana Suworow für die Einweisung im Umgang mit Versuchsaapparaturen unter erhöhtem CO₂-Druck,
- Herrn Thomas Lucas für die zahlreichen Sonderanfertigungen und Reparaturen von Geräten.

Einige Messungen wurden von Mitarbeitern an anderen Instituten durchgeführt. Herzlich bedanken möchte ich mich für:

- die TG/DSC/FT-IR-Messungen am Institut für Physikalische Chemie von Frau J. Lange und Herrn Dr. J. Seidel und am Institut für Technische Chemie von Herrn Dipl.-Nat. S. Hippmann,
- die XRPD-Messungen von Nickelcarbonaten am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart von Frau C. Stefanie und Herrn Prof. R. E. Dinnebier und
- die Messung von MgCO₃·MgCl₂·7H₂O-Kristallen der SCD-Beamline am ANKA in Karlsruhe mithilfe von Herrn Dr. G. Buth.

Für das intensive Bemühen um die Finanzierung meiner Stelle am Institut für Anorganische Chemie während dieser Arbeit bin ich Herrn Prof. W. Voigt, Herrn Prof. G. Frisch sowie Frau Dr. D. Freyer zu großem Dank verpflichtet.

Schließlich gilt mein Dank meiner Familie und besonders meinem Mann Matthias für die moralische Unterstützung und so manches „Rücken-Frei-Halten“.

Abkürzungsverzeichnis

AV	Autoklavversuch
DTA	Differenz-Thermoanalyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
FT	Fouriertransformiert
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IR	Infrarot
LV	Löslichkeitsversuch
n. a.	nicht angegeben
p. a.	pro analysi (zur Analyse)
PDF	Powder Diffraction File
R	universelle Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
T	Temperatur
TG	Thermogravimetrie
UV-Vis	ultraviolett-sichtbar
XRPD	Röntgenpulverdiffraktometrie

Ausgewählte Mineralnamen und Trivialnamen

Artinit	$\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Dypingit	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Chlorartinit	$\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Gaspeit	NiCO_3
Hellyerit	$\text{NiCO}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$
Hydromagnesit	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Lansfordit	$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Magnesit	MgCO_3
Nesquehonit	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Rosasit	$\text{CuZnCO}_3(\text{OH})_2$
Tengerit	$\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3-1-8-Phase	$3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung.....	i
Danksagung.....	ii
Abkürzungsverzeichnis.....	iii
Ausgewählte Mineralnamen und Trivialnamen.....	iv
Inhaltsverzeichnis.....	v
1 Einleitung	1
2 Stabilität und Kristallstrukturen von Carbonaten und Hydrogencarbonaten.....	3
2.1 Systematisierung bekannter Carbonate und Hydrogencarbonate	3
2.1.1 Systematisierung nach der chemischen Zusammensetzung.....	3
2.1.2 Systematisierung nach dem Kristallhabitus	5
2.1.3 Systematisierung nach der Verknüpfung der Carbonateinheiten	6
2.2 Stabilität und Löslichkeit von Carbonaten und Hydrogencarbonaten.....	8
2.2.1 Carbonate.....	8
2.2.2 Lithiumhydrogencarbonat und andere Alkalimetallhydrogencarbonate	10
2.2.3 Hydrogencarbonate von Erdalkalimetallkationen und anderer höherwertiger Metallionen	12
2.3 Kristallstrukturen bekannter Hydrogencarbonate	14
3 Nickelcarbonate	18
3.1 Kenntnisstand der Literatur	18
3.1.1 Nickelhydrogencarbonat.....	18
3.1.2 Nickelcarbonate	18
3.2 $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 6-8$)	20
3.2.1 Darstellung	20
3.2.2 Charakterisierung.....	20
3.2.3 Kristallstruktur.....	27
3.3 $\text{NiCO}_3\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	31
3.3.1 Darstellung	31
3.3.2 Charakterisierung.....	31
3.3.3 Kristallstruktur.....	37
3.4 Fazit	40
4 Hydrogencarbonate von Lanthanoiden	41
4.1 Gadoliniumhydrogencarbonat	41

4.1.1	Literaturhinweise und Kristallstruktur von $[\text{Gd}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	41
4.1.2	Versuche zur Darstellung von Gadoliniumhydrogencarbonat	42
4.2	Holmiumhydrogencarbonat und isostrukturelle Lanthanoidnitrat-Hydrate	44
4.2.1	Hinweise aus der Literatur	44
4.2.2	Versuche zur Darstellung von Holmiumhydrogencarbonat	44
4.2.3	Die Kristallstruktur von $[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	47
4.2.4	$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	50
4.3	Fazit	53
5	Magnesiumcarbonate und -hydrogencarbonate	55
5.1	Kenntnisstand der Literatur	55
5.1.1	Überblick über bekannte Magnesiumcarbonate	55
5.1.2	Nesquehonit	56
5.1.3	Lansfordit	58
5.1.4	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	60
5.1.5	$[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HCO}_3)_3]\text{Cl}$	62
5.1.6	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	65
5.1.7	Magnesiumsalze mit Hydrogenbis(carbonato)-Anionen: $\text{AMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A = K, Rb)	65
5.2	Darstellung und Charakterisierung von Nesquehonit	67
5.3	$\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – ein neues Magnesiumcarbonat-Hydrat	70
5.3.1	Synthese und Charakterisierung von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	70
5.3.2	Kristallstruktur von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	74
5.4	Versuche zur Darstellung von Magnesiumhydrogencarbonat	77
5.4.1	Vorüberlegungen	77
5.4.2	Versuchsaufbau	81
5.4.3	Methoden zur Phasencharakterisierung und Probleme bei der Charakterisierung ...	86
5.4.4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	88
5.5	Versuch zur Darstellung von $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HCO}_3)_3]\text{Cl}$	91
5.6	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	92
5.6.1	Darstellung und Charakterisierung $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	92
5.6.2	Kristallstruktur von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	96
5.7	$\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	98
5.7.1	Synthese von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	98
5.7.2	Charakterisierung von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	98

5.7.3	Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	102
5.8	Fazit	105
6	Das System K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , $\text{Cl}^- - \text{CO}_2$, H_2O	107
6.1	Kenntnisstand der Literatur	107
6.1.1	Bodenkörper im System K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ bei 25°C	107
6.1.2	Das Randsystem K^+ , Mg^{2+} // $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$	108
6.1.3	Das Randsystem Mg^{2+} // Cl^- , $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$	109
6.2	Löslichkeitsversuche von $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in KCl -Lösungen	111
6.2.1	Vorüberlegungen und Ansatzberechnungen	111
6.2.2	Experimentelle Vorgehensweise	111
6.2.3	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	113
6.3	Löslichkeitsversuche von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in MgCl_2 -Lösungen	114
6.3.1	Vorüberlegungen und Ansatzberechnungen	114
6.3.2	Versuchsdurchführung und Analyse	116
6.3.3	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	116
6.4	Thermodynamische Modellrechnungen im System K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$	117
6.4.1	Beschreibung der Löslichkeiten mit dem Pitzer-Modell	117
6.4.2	Ausdehnung des $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Feldes.....	122
6.4.3	Berechnung der Löslichkeitskurve von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ im System Mg^{2+} // Cl^- , $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$	128
6.5	Fazit	134
7	Zusammenfassung und Ausblick	136
8	Experimentelles.....	140
8.1	Chemikalien	140
8.2	Analysenmethoden	141
8.2.1	Nasschemische Analysen	141
8.2.2	Spektroskopische Methoden	141
8.2.3	Röntgenographische Methoden an Pulvern	142
8.2.4	Thermoanalytische Methoden	143
8.2.5	Elementaranalyse.....	143
8.2.6	Optische Methoden.....	143
8.2.7	Methoden zur Ermittlung von Strukturdaten aus Einkristallen	143
9	Literatur.....	145
	Abbildungsverzeichnis.....	xi

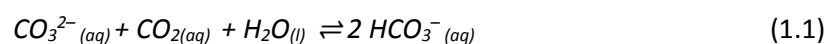
Tabellenverzeichnis	xv
A Anhang	A-1
A1 Kristallstrukturen	A-1
A1.1 Kristallstrukturlösung von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O}\cdot(6-8)\text{H}_2\text{O}$	A-1
A1.2 Kristallstrukturlösung von $\text{NiCO}_3\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	A-3
A1.3 Kristallstrukturlösung von $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	A-7
A1.4 Kristallstrukturlösung von $\text{MgCO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	A-10
A1.5 Kristallstrukturlösung von $\text{MgCO}_3\cdot \text{MgCl}_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	A-12
A1.6 Kristallstrukturlösung von $\text{CsMg}_2(\text{CO}_3)_5\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	A-15
A2 XRPD-Aufnahmen von Nickelcarbonaten	A-19
A3 Versuche zur Darstellung von Magnesiumhydrogencarbonat	A-23
A4 Löslichkeitsversuche von $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	A-34
A5 Löslichkeitsversuche von $\text{MgCO}_3\cdot \text{MgCl}_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	A-39
A6 Datenbasis für thermodynamische Berechnungen in ChemSage	A-40

1 Einleitung

Die Bildung und Stabilität der Salze der Kohlensäure ist im Rahmen der CO₂-Forschung von großem Interesse [Duan 2011; Duan 2012]. Während die festen Hydrogencarbonate der Alkalimetalle (Na, K, Rb, Cs) bekannt und deren Kristallstrukturen bereits gelöst und systematisiert wurden [Cirp 1997], gibt es nur wenige Hinweise auf die Existenz fester Hydrogencarbonate höherwertiger Kationen.

Hydrogencarbonate von Übergangsmetallen und Lanthanoidmetallen wurden bisher nur von Nickel, Gadolinium und Holmium beschrieben [Isaa 1963; Furm 1981; Rohr 1974]. Nickelhydrogencarbonat wurde erstmals von Isaacs [Isaa 1963] synthetisiert. Die Thermoanalyse dieses, in neuerer Zeit als Precursor für NiO-Katalysatoren verwendete Salz [Wu 2014; Zhu 2012; Yan 2014], lässt jedoch Zweifel aufkommen, ob es sich dabei tatsächlich um Ni(HCO₃)₂ handeln kann. Kristallstrukturen von Gd(HCO₃)₃·5H₂O [Furm 1981] und Ho(HCO₃)₃·6H₂O [Rohr 1974] wurden publiziert, jedoch wurden keine bzw. sehr unzureichende Angaben zur Synthese dieser Verbindungen veröffentlicht.

Die ersten Angaben über die Synthese fester Hydrogencarbonate der Erdalkalimetalle liefert Haehnel [Haeh 1924a; Haeh 1924b; Haeh 1924c]. In Versuchen unter erhöhten CO₂-Drücken bis 34 bar, wies er bei tiefen Temperaturen unter 0°C ein höheres CO₂-Metallionenverhältnis nach, als bei den Carbonaten zu erwarten wäre. Die Synthese unter erhöhten CO₂-Drücken ist nachvollziehbar, weil damit die Konzentration des gelösten CO₂ erhöht und folgende Gleichgewichtsreaktion auf die rechte Seite verschoben wird:



Ponizovskii und Stavrov [Poni 1963] beschreiben die Synthese von festem Magnesiumhydrogencarbonat unter erhöhtem CO₂-Druck bei 18 bar und 0°C. In der weiteren Fachliteratur gibt es jedoch keine Hinweise auf die Existenz dieses Salzes.

Weiterhin sind die Kristallstrukturen von drei hydrogencarbonathaltigen Doppelsalzen des Magnesiums bekannt: [Mg₂(H₂O)₆(HCO₃)₃]Cl [Dinn 2008], dessen Synthesebedingungen nicht eindeutig sind, sowie KMgH(CO₃)₂·4H₂O [Fern 1988] und RbMgH(CO₃)₂·4H₂O [Dahm 2000]. Das caesiumhaltige Analogon wurde bisher nicht beschrieben.

Im Zusammenhang mit der Bildung von Magnesiumhydrogencarbonat bzw. -carbonaten ist das System K⁺, Mg²⁺ // HCO₃⁻, Cl⁻ – CO₂, H₂O aus verschiedenen Perspektiven von Interesse. Zum einen kristallisieren in diesem System die hydrogencarbonathaltige Phase KMgH(CO₃)₂·4H₂O sowie das

Doppelsalz $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [Bayl 1952; Gloß 1937], welche in thermodynamischen Modellen zur Berechnung von Phasendiagrammen bisher keine Beachtung finden [Harv 1984]. Des Weiteren sind Kenntnisse über dieses System im Kalibergbau von Bedeutung, da die Entstehung und Zersetzung bei Druckabnahme von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in Kalisalzlagerstätten durch CO_2 diskutiert wurde [Sero 1964; Schm 1964].

Ziel dieser Arbeit war es, die in der Literatur beschriebenen Synthesen der Hydrogencarbonate des Nickels, Holmiums, Gadoliniums und Magnesiums nachzuvollziehen. Die Produkte sollten charakterisiert und deren Kristallstrukturen bestimmt werden. Um diese Ergebnisse einordnen zu können, sollten zunächst die Stabilitäten und die Strukturen bekannter Carbonate und Hydrogencarbonate betrachtet werden. Des Weiteren sollten Löslichkeitsuntersuchungen der Bodenkörper $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ im Phasensystem K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , Cl^- – H_2O bei 25°C und $p(\text{CO}_2) = 1$ bar durchgeführt werden, um die Grundlagen für die Aufnahme dieser Phasen in thermodynamische Modellrechnungen zu schaffen.

2 Stabilität und Kristallstrukturen von Carbonaten und Hydrogencarbonaten

2.1 Systematisierung bekannter Carbonate und Hydrogencarbonate

Es gibt eine sehr große Vielfalt an carbonat- und hydrogencarbonathaltigen Salzen. So findet man in der ICSD [FIZ 2015] 1398 Einträge zu Kristallstrukturen von Carbonaten und Hydrogencarbonaten. Als natürlich vorkommende Minerale sind bisher ca. 357 Carbonate von der International Mineralogical Association erfasst (Stand Dezember 2016) [Inte 2016a]. Es würde demnach den Rahmen dieser Arbeit übersteigen, die Kristallstrukturen und Eigenschaften sämtlicher Carbonate und Hydrogencarbonate zu diskutieren. Deshalb sollen im Folgenden verschiedene Möglichkeiten der Systematisierung aufgezeigt werden, um daraus Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ableiten zu können.

2.1.1 Systematisierung nach der chemischen Zusammensetzung

Eine Systematisierung von carbonat- und hydrogencarbonathaltigen Mineralien entsprechend der chemischen Zusammensetzung wurde von Railsback [Rail 1999] vorgenommen und ist in Tabelle 2.1 dargestellt. Dabei wurden alle von der International Mineralogical Association [Inte 2016a] erfassten Carbonate eingeordnet (Stand 2016).

Die Ladung der Kationen in Carbonaten und Hydrogencarbonaten kann von +1 bis +6 variieren. Allerdings ist die Häufigkeit der möglichen Kombinationen zwischen den Kationen und Anionen nicht gleichmäßig verteilt. Tabelle 2.1 zeigt, dass Hydrogencarbonationen fast ausschließlich in Mineralien mit einwertigen Kationen anzutreffen sind, während die Carbonationen auch mit höherwertigen Kationen, besonders mit zweiwertigen, Salze bilden. Hydratwasserhaltige Carbonate werden bevorzugt von kleinen Kationen, welche ein hohes Ionenpotential besitzen, gebildet. Beispielsweise sind vom Magnesiumcarbonat die Hydratstufen 2, 3 und 5 bekannt, während Strontium- und Bariumcarbonat stets wasserfrei vorliegen [Rail 1999].

Hydroxidhaltige Carbonate werden außer von Magnesium von keinem Erdalkalimetall gebildet. Hingegen werden von zweiwertigen Übergangsmetallen, sowie allen tri- und höhervalenten Metallionen bevorzugt hydroxidhaltige Carbonate gebildet [Rail 1999].

Carbonate, welche neben Seltenen Erdelementen mono- oder divalente Kationen enthalten, liegen bevorzugt als einfache Carbonate vor, während Carbonate mit sehr hohen Anteilen an Seltenen Erden oft hydratisiert sind [Rail 1999].

Tabelle 2.1: Verteilung der carbonathaltigen Minerale ohne weitere Anionen entsprechend ihrer Zusammensetzung [Rail 1999; Inte 2016a].

	Hydrogen- carbonate ^e	Einfache Carbonate	H ₂ O- haltige Carbonate	(OH)- oder (O)-haltige Carbonate	(OH)- oder (O)- und H ₂ O-haltige Carbonate
nur 1-wertige Kationen	5	2	2	0	2
nur 1- und 2-wertige Kationen	0	10	4	1	3
nur 2-wertige Kationen					
nur Ca ²⁺	0	3	2	0	0
Ca ²⁺ + andere ^a	0	10	1	0	0
Mg ²⁺ ± andere	0	3	5	2	6
andere	0	8	1	19	4
3-wertige Kationen					
seltene Erden ± andere ^b	1	9	14	4	7
Al ³⁺ ± andere ^c	0	0	0	1	20
Fe ³⁺ , Mn ³⁺ , Co ³⁺ , Cr ³⁺ , Bi ³⁺ ± andere ^d	0	0	0	3	13
4- bis 6-wertige Kationen					
Zr ⁴⁺ , Mn ⁴⁺ , Te ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , Ta ⁵⁺ , Te ⁶⁺ ± andere Kationen	0	0	2	4	0
U ± andere Kationen	0	0	1	4	26

a) Reihe enthält alle Ca-Mg-Carbonate, b) Reihe enthält alle lanthanoidhaltigen Carbonate inkl. Carbonaten mit ein- und zweiwertigen Kationen, aber nicht mit tetra- bis hexavalenten Kationen, c) Reihe enthält alle Al-haltigen Carbonate inkl. Carbonaten mit mono- und divalenten Kationen, d) Reihe enthält alle Fe³⁺-, Mn³⁺-, Co³⁺-, Cr³⁺-, Bi³⁺-haltigen Carbonate inkl. Carbonaten mit mono- und divalenten Kationen, e) Spalte enthält auch carbonat-, hydroxid- und wasserhaltige Hydrogencarbonate.

2.1.2 Systematisierung nach dem Kristallhabitus

Kostov und Kostov [Kost 2006] beschreiben neben der Einteilung der carbonathaltigen Minerale nach der chemischen Zusammensetzung die Möglichkeit der Systematisierung nach dem Kristallhabitus. Werden beide Klassifikationen im Zusammenhang betrachtet, können Aussagen über strukturelle Ähnlichkeiten und Hinweise zur Entstehung der Minerale, d.h. über die Art des Kristallwachstums unter verschiedenen geologischen Bedingungen, getroffen werden. Der Habitus kann bei hochsymmetrischen Kristallen durch das Verhältnis (V) c/a und bei niedriger symmetrischen Kristallen durch die Verhältnisse $2c/(a+b)$, $2b/(a+c)$ und $2a/(b+c)$ ausgedrückt werden. Je nachdem welchen Wert dieses Verhältnis aufweist, unterscheidet man [Kost 2006]:

- $V < 1$: A-Typ (axial, kettenförmige Struktur)
- $V \approx 1$: (I)-Typ (pseudo-isometrisch)
- $V = 1$: I-Typ (isometrisch, netzwerkartige Struktur)
- $V > 1$: P-Typ (planar, plättchenartige Struktur)

Bei niedrig symmetrischen Strukturen wird durch hochgestellte Buchstaben die Richtung der Anisometrie angegeben, z.B. A^c für axialer Typ mit Anisometrie in c-Richtung. Weiterhin kann die Orientierung der Carbonatgruppe, welche durch die Größe und die Eigenschaften des Metallions bestimmt wird, betrachtet werden. In sehr vielen Mineralen liegen die Carbonateinheiten auf speziellen Achsen oder Flächen. In Tabelle 2.2 sind einige Beispiele von Magnesiumcarbonaten nach der Systematisierung von Kostov und Kostov [Kost 2006] aufgeführt.

Tabelle 2.2: Systematisierung von Magnesiumcarbonaten nach Kostov und Kostov [Kost 2006].

Typ	Beispiel	Formel	Kristallsystem, Erscheinungsform [Kost 2006; Unlu 2014]	Besondere Orientierung der Carbonatgruppe
Axialer Typ				
A^b	Nesquehonit	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	monoklin, nadelförmig	senkrecht zur a-Achse
A^b	Lansfordit	$MgCO_3 \cdot 5H_2O$	monoklin, prismatisch	
A^b	Artinit	$Mg_2(CO_3)(OH)_2 \cdot 3H_2O$	monoklin, faserig	
Planarer Typ				
P	Hydro- magnesit	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$	monoklin, plättchen- /rosettenförmig	
Isometrischer Typ				
I	Magnesit	$MgCO_3$	trigonal, kompakt	senkrecht zur c-Achse

2.1.3 Systematisierung nach der Verknüpfung der Carbonateinheiten

Eine weitere Möglichkeit der Systematisierung von Carbonaten und Hydrogencarbonaten besteht in der Betrachtung der Koordination der Kationen durch die Carbonateinheiten. Cirpus [Cirp 1997] leitete aus den Strukturen der Alkalimetallcarbonate und -hydrogencarbonate einige Gesetzmäßigkeiten zum Aufbau dieser Verbindungen ab. Demnach lassen sich alle Alkalimetallcarbonate und -hydrogencarbonate anhand der Verknüpfung der Anionenbaugruppen in die homologen Reihen $[H_n(CO_3)_n]^{n-}$ bzw. $[H_{(n-1)}(CO_3)_n]^{(n+1)-}$ einordnen (Tabelle 2.3) [Cirp 1997].

Tabelle 2.3: Homologe Reihen von Anionenbaueinheiten in Alkalimetallcarbonaten und -hydrogencarbonaten nach Cirpus [Cirp 1997].

n	$H_n(CO_3)_n]^{n-}$	Beispiel	$H_{(n-1)}(CO_3)_n]^{(n+1)-}$	Beispiel
	Baueinheit		Baueinheit	
1	HCO_3^-	nicht bekannt	CO_3^{2-}	Na_2CO_3
2	$[H_2(CO_3)_2]^{2-}$	$KHCO_3$	$[H(CO_3)_2]^{3-}$	$Na_3[H(CO_3)_2] \cdot 2H_2O$
3	$[H_3(CO_3)_3]^{3-}$	nicht bekannt	$[H_2(CO_3)_3]^{4-}$	$K_4[H_2(CO_3)_3] \cdot 1,5H_2O$
4	$[H_4(CO_3)_4]^{4-}$	nicht bekannt	$[H_3(CO_3)_4]^{5-}$	$Na_5[H_3(CO_3)_4]$
∞	$^1_{\infty}[HCO_3^-]$ -Kette	$NaHCO_3$	$^1_{\infty}[HCO_3^-]$ -Kette	$NaHCO_3$

Weiterhin erkannte Cirpus [Cirp 1997] folgende Strukturaufbauregeln für wasserfreie und wasserhaltige Alkalimetallcarbonate und -hydrogencarbonate mit der Formel $A_{(n+1)}[H_{(n-1)}(CO_3)_n] \cdot xH_2O$:

- Jeweils acht Alkalimetallionen umgeben eine Carbonateinheit. Somit werden (verzerrt) würfelförmige Baueinheiten gebildet. Treten in der Koordination $CO_3^{2-} - HCO_3^-$ Wasserstoffbrückenbindungen auf, so bilden diese Bauelemente flächenverknüpfte Würfel. Die Wasserstoffbrücken schneiden etwa mittig die gemeinsamen Würfel Flächen (Abb. 2.1).
- Aus den Würfelgruppen (Abb. 2.1) kann berechnet werden, ob zusätzliche Bauelemente zum Aufbau einer elektroneutralen Struktur benötigt werden. Diese bestehen ebenfalls aus acht Alkalimetallionen, welche in Form eines verzerrten Würfels angeordnet sind. Die Zentren dieser Würfel können ein bis zwei Wassermoleküle oder ein weiteres Alkalimetallion enthalten oder unbesetzt bleiben (Abb. 2.2).
- Jedes Alkalimetallion ist am Aufbau von acht würfelförmigen Baueinheiten beteiligt. Durch Kombination verschiedener Bauelemente kann bei vorgegebener Zusammensetzung eine elektroneutrale Struktur erstellt werden (Abb. 2.3).

Diese Strukturaufbauregeln gelten nicht für die sehr wasserreichen Alkalimetallcarbonat-Hepta- und Dekahydrate, in welchen die Kationen ausschließlich von Wassermolekülen umgeben sind, sowie $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bei welchen anionische $[(\text{CO}_3^{2-})(\text{H}_2\text{O})]_n$ -Ketten zu Strängen oder Schichten verknüpft sind [Cirp 1997].

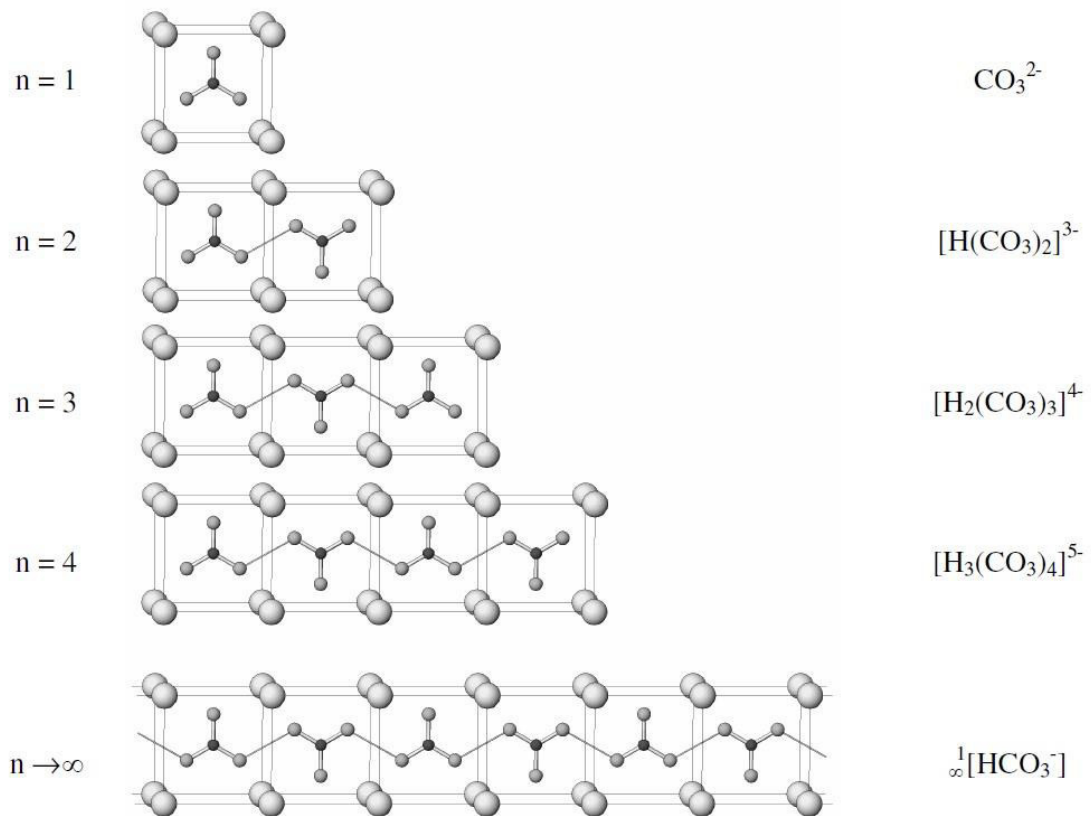


Abb. 2.1: Strukturelemente in den Verbindungen $A_{(n+1)}[H_{(n-1)}(\text{CO}_3)_n] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nach Cirpus [Cirp 1997].

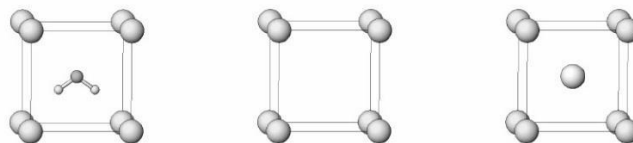


Abb. 2.2: Strukturbausteine zum Ladungsausgleich in den Strukturen $A_{(n+1)}[H_{(n-1)}(\text{CO}_3)_n] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nach Cirpus [Cirp 1997]. Links: Alkalimetallionen-Würfel mit Wassermolekül, Mitte: ohne Besetzung, Rechts: mit weiterem Alkalimetallion.

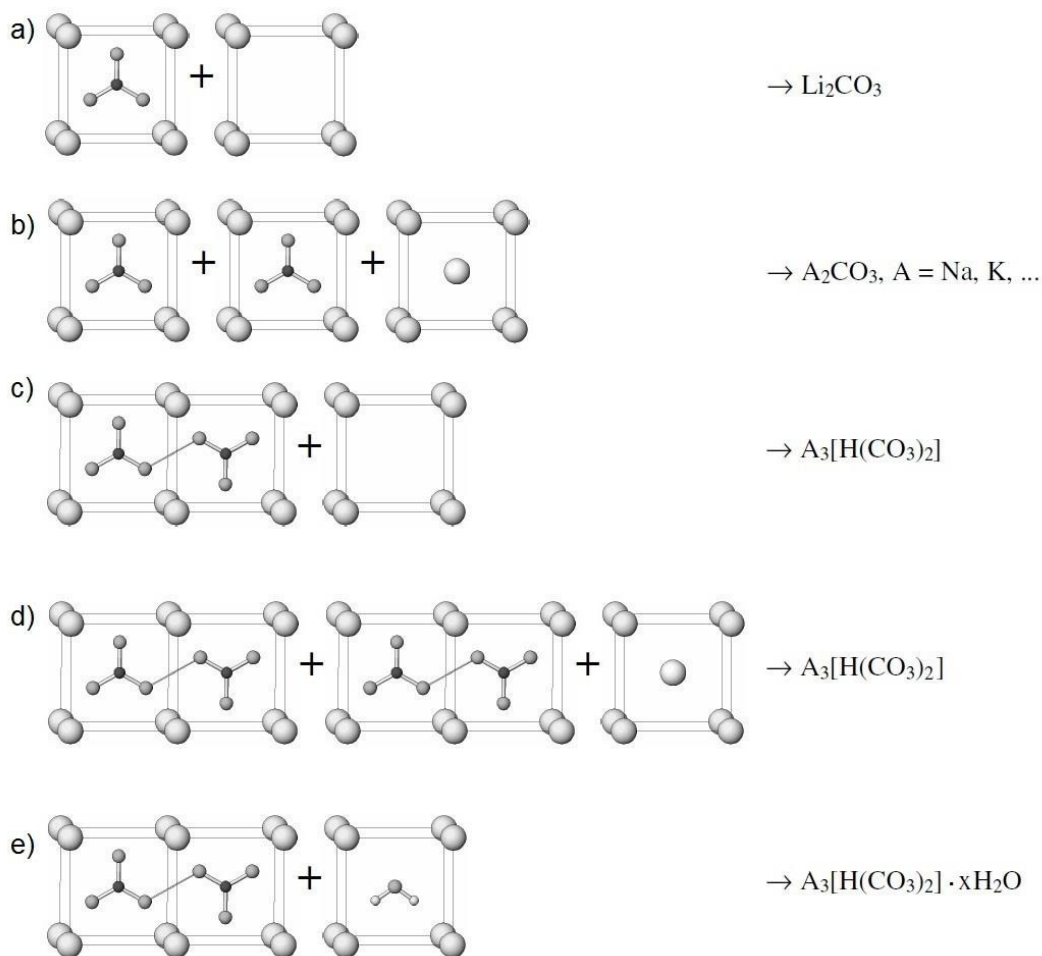


Abb. 2.3: Kombinationsmöglichkeiten von Strukturbausteinen nach Cirpus [Cirp 1997].

2.2 Stabilität und Löslichkeit von Carbonaten und Hydrogencarbonaten

2.2.1 Carbonate

Die Alkalicarbonat sind mit Ausnahme des Lithiumcarbonats ($L(25^\circ\text{C}) = 0,173 \text{ mol/L}$) leicht lösliche Verbindungen deren Löslichkeit bei Standardbedingungen zwischen 2,07 und 3,83 mol/L liegt [Holl 2007].

Die Trends der Stabilitäten und Löslichkeiten von Carbonaten zweiwertiger Kationen unter Standardbedingungen wurden von Railsback untersucht [Rail 1999]. Seine wichtigsten Schlussfolgerungen sind:

- Alle Carbonate zweiwertiger Kationen sind schwer lösliche Salze. Das Löslichkeitsprodukt für einfache wasserfreie Carbonate bei Standardbedingungen liegt zwischen 10^{-7} bis 10^{-13} [Rail 1999].

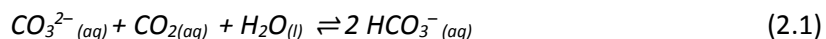
- Die Löslichkeit der Carbonate variiert mit dem Kationenradius, allerdings verläuft der Trend nicht linear. Stattdessen lassen sich die einfachen Carbonate zweiwertiger Kationen in zwei Gruppen einteilen, wie Tabelle 2.4 zeigt. In der jeweiligen Gruppe ist die Löslichkeit der Salze mit mittleren Kationenradien am geringsten. Bei niedrigeren und höheren Kationenradien steigt die Löslichkeit, d.h. die Stabilität nimmt ab [Rail 1999].

Tabelle 2.4: Einteilung von Carbonaten zweiwertiger Kationen [Rail 1999].

	Rhomboedrische Carbonate	Orthorhombische Carbonate
Kationenradius (Å)	0,75 – 1,10	1,10 – 1,45
Koordination des Kations	6 O-Atome	9 O-Atome
Beispiele, nach steigender	Otavit CdCO_3	Cerussit PbCO_3
Löslichkeit geordnet	Rhodochrosit MnCO_3	Strontianit SrCO_3
	Siderit FeCO_3	Aragonit CaCO_3
	Smithonit ZnCO_3	Witherit BaCO_3
	Sphärocobaltit CoCO_3	
	Calcit CaCO_3	
	Magnesit MgCO_3	
	Gaspeit NiCO_3	

- Mit Ausnahme von Gaspeit sind Übergangsmetallcarbonate schwerer löslich als Erdalkalimetallcarbonate [Rail 1999].
- Carbonate mit zwei Kationen besitzen eine geringere Löslichkeit als die entsprechenden Carbonate mit einem der beiden Ionen, z.B. ist Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) schlechter löslich als Magnesit (MgCO_3) und Calcit (CaCO_3). Anders verhält es sich beim ungeordneten partiellen Austausch von Calciumionen durch Magnesiumionen im Calcit. Solche $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{CO}_3$ ($x < 0.5$) sind leichter löslich als der reine Calcit [Rail 1999].
- Für Carbonat-Hydrate gibt es nur wenige Löslichkeitsdaten in der Literatur. Allerdings gilt, dass die Löslichkeit mit steigendem Hydratwassergehalt zunimmt. Beispielsweise ist Ikait ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) besser löslich als Monohydrocalcit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und dieser wiederum besser als Calcit (CaCO_3) [Rail 1999].

Bei Erhöhung des CO₂-Druckes, steigen die Löslichkeiten signifikant an, da die Konzentration der Carbonationen über das Gleichgewicht



abgesenkt wird [Haeh 1924a; Haeh 1924b; Haeh 1924c; Haeh 1937; Viss 2012a; Viss 2012b].

Einfache Carbonate sind mit Ausnahme von NH₄CO₃ thermisch recht stabil, erst bei Temperaturen oberhalb 400 – 800°C kommt es unter Abgabe von CO₂ zur Oxidbildung [Lipt 1971-1976]. Die Thermostabilität von hydratwasserhaltigen Carbonaten ist jedoch wesentlich geringer. Teilweise wird Kristallwasser bereits unterhalb der Raumtemperatur abgegeben, wie es bei Lansfordit (MgCO₃·5H₂O) der Fall ist [Liu 1990; Ming 1985]. Andere Hydrate, wie La₂(CO₃)₃·6H₂O, sind bis ca. 100°C stabil [Lipt 1971-1976]. Bei einigen Carbonat-Hydraten, wie z.B. K₂CO₃·1,5H₂O und La₂(CO₃)₃·6H₂O, erfolgt erst die Bildung der wasserfreien Carbonate und anschließend die Abgabe von CO₂ [Lipt 1974; Lipt 1973]. Bei anderen Carbonat-Hydraten werden CO₂ und H₂O parallel freigesetzt und es bilden sich hydroxidhaltige Zwischenstufen. Ein Beispiel dafür ist die Zersetzung des Nesquehonits (MgCO₃·3H₂O) zu Hydromagnesit, Mg₅(CO₄)(OH)₂·4H₂O [Davi 1973] (siehe Kapitel 5.1.1).

2.2.2 Lithiumhydrogencarbonat und andere Alkalimetallhydrogencarbonate

Im Gegensatz zu den anderen Alkalimetallhydrogencarbonaten ist Lithiumhydrogencarbonat unter Normalbedingungen nicht stabil [Haeh 1937; Ryab 2006; Duan 2011; Duan 2012]. In der Literatur gibt es verschiedene Hinweise, dass dieses Salz unter sehr hohen Drücken und bei niedrigen Temperaturen gebildet werden könnte. Laut Haehnel [Haeh 1937] sind hydrogencarbonathaltige Lösungen, welche durch Auflösen von Li₂CO₃ in CO₂-haltigem Wasser gebildet werden, nur oberhalb von -12°C beständig, wenn der CO₂-Druck größer als 10 bar ist. Bei der Zersetzung dieser Lösung scheidet sich festes Li₂CO₃ ab. Festes LiHCO₃ kann demnach qualitativ nur bei Temperaturen unter -10°C nachwiesen werden, da bei sehr niedrigen Temperaturen die Zerfallsgeschwindigkeit herabgesetzt ist [Haeh 1937]. Duan et al. [Duan 2011; Duan 2012] berechneten mithilfe der Dichtefunktionaltheorie thermodynamische Eigenschaften von Lithium-, Natrium- und Kaliumhydrogencarbonat. In Abb. 2.4 sind die berechneten Zweiphasengleichgewichtslinien der jeweiligen Carbonate und Hydrogencarbonate dargestellt. Es wird deutlich, dass bei p(CO₂) · p(H₂O) = 1 bar LiHCO₃ erst ab einer Temperatur unter 195 K, NaHCO₃ und KHCO₃ allerdings bis 415 K bzw. 435 K stabil sind [Duan 2012]. Zu berücksichtigen ist bei diesen berechneten Zweisalzlinien allerdings, dass die Fehlergrenzen der berechneten Werte für die Reaktionsenthalpie der Hydrogencarbonatbildung relativ groß sind [Duan 2012; Duan 2011].

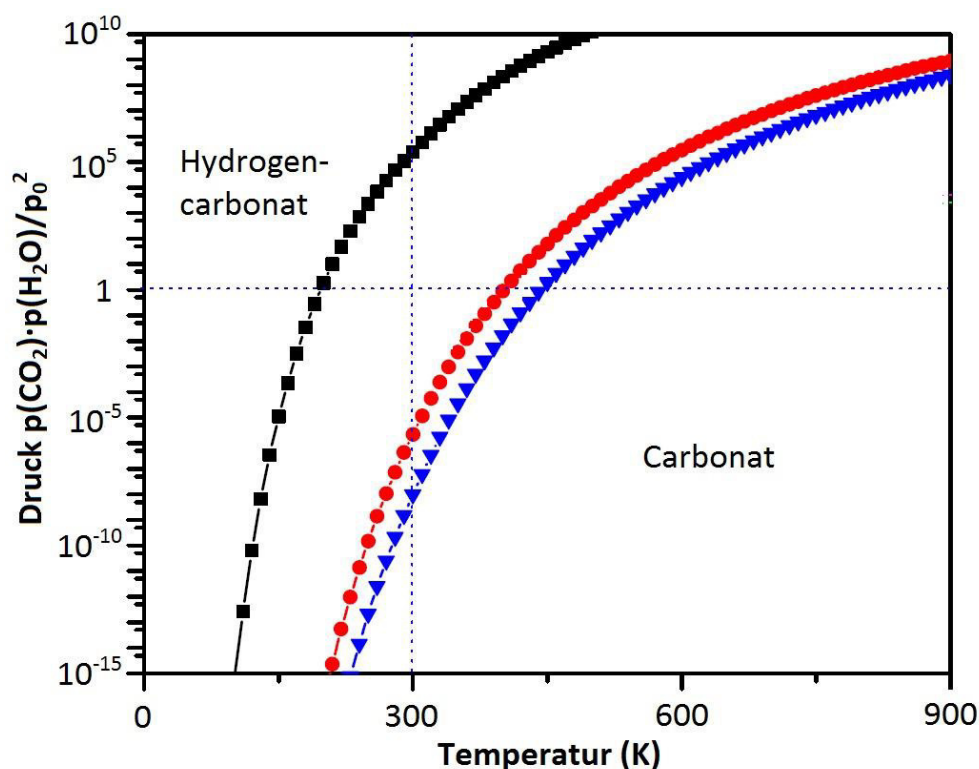


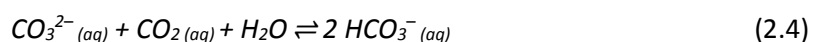
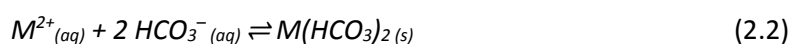
Abb. 2.4: Berechnete Zweiphasengleichgewichtslinien von $A_2CO_3 - AHCO_3$ ($A = Li, Na, K$) nach Duan et al. [Duan 2012]. ■ $LiHCO_3 - Li_2CO_3$, ● $NaHCO_3 - Na_2CO_3$, ▼ $KHCO_3 - K_2CO_3$, $p(H_2O)$: Partialdruck von Wasser, $p(CO_2)$: Partialdruck von CO_2 , p_0 : Referenzdruck $p_0 = 1 \text{ bar}$.

Weiterhin wurden experimentelle Arbeiten zur Synthese von $LiHCO_3$ durchgeführt [Müll 2013b]. Die Untersuchungen an Li_2CO_3 -Suspensionen mittels *in situ*-Ramanspektroskopie bei sehr hohen CO_2 -Drücken bis 3000 bar und einem Temperaturbereich von -10°C bis Raumtemperatur zeigten zwar die Erhöhung der Hydrogencarbonationenkonzentration bei steigendem Druck, jedoch konnte die Bildung von festem Lithiumhydrogencarbonat nicht nachgewiesen werden [Müll 2013b].

Die Thermostabilität der bekannten Alkalihydrogencarbonate $AHCO_3$ ($A = Na, K, Rb, Cs$) steigt mit wachsender Ordnungszahl an. Die Zersetzung zum Carbonat erfolgt zwischen 190°C bei $NaHCO_3$ und 280°C bei $CsHCO_3$ [Push 1973]. Bei $KHCO_3$ und $RbHCO_3$ sind bei 318 K bzw. 269,5 K Phasenumwandlungen mit einer Symmetrieerhöhung von $P2_1/a$ nach $C2/m$ beschrieben [Cirp 1997].

2.2.3 Hydrogencarbonate von Erdalkalimetallkationen und anderer höherwertiger Metallionen

Löslichkeit: Feste Hydrogencarbonate der reinen Erdalkalimetalle sind bei Normalbedingungen nicht bekannt. Für den Fall der Existenz dieser kann davon ausgegangen werden, dass deren Gitterenergien kleiner sind als bei den entsprechenden Carbonaten. Dies führt zu einer höheren Löslichkeit, sodass für die Bildung von festem Hydrogencarbonat (Gleichung 2.2) entsprechend dem Gleichgewicht mit dem konkurrierenden festen Carbonat (Gleichung 2.3) die Carbonationenkonzentration in der Lösung sehr weit abgesenkt werden muss. Dies ist nur bei sehr hohen CO₂-Drücken und möglichst niedrigen Temperaturen zu realisieren (Gleichung 2.4).



„Valence-matching“-Prinzip: Weiterhin lässt Instabilität vieler Hydrogencarbonate höherwertiger Kationen bei Normalbedingungen durch das „Valence-matching“-Prinzip erklären. Diese empirische Regel besagt, dass die stabilsten Verbindungen zwischen Kationen und Anionen mit der gleichen Bindungsstärke gebildet werden [Brow 1981; Brow 2009]. Anders formuliert nimmt die Stabilität von Salzen mit zunehmender Differenz der Kationen- und Anionenbindungsstärke ab. Die elektrostatische Bindungsstärke S_i von Ionen ist abhängig von der Ionenladung (z) und der Koordinationszahl des Ions (KZ) und wie folgt definiert [Paul 1929]:

$$S_i = \frac{z}{KZ} \quad (2.5)$$

Die elektrostatische Bindungsstärke von Kationen korreliert direkt mit der Lewissäurestärke bzw. von Anionen mit der Lewisbasenstärke [Brow 1981]. Je ähnlicher die elektrostatischen Bindungsstärken von Anion und Kation sind, desto stabiler wird die Verbindung sein [Brow 1981].

Für Hydrogencarbonationen beträgt die elektrostatische Bindungsstärke $S_{HCO_3} = 0,167$ vu (valence units) [Brow 2009]. Dies ergibt sich aus folgenden Annahmen: Die Ladung des Ions beträgt -1. Das Hydrogencarbonat kann sechs Bindungen zu benachbarten Atomen in der Kristallstruktur ausbilden, da für jedes Sauerstoffatom eine durchschnittliche Koordinationszahl von vier, für das protonierte Sauerstoffatom jedoch eine Koordinationszahl von zwei angenommen wird (Abb. 2.5) [Brow 2009].

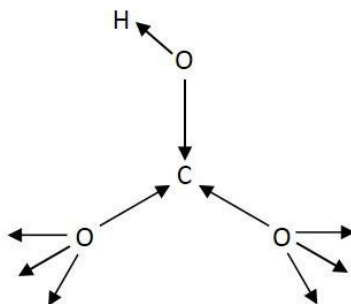


Abb. 2.5: Koordination des Hydrogencarbonations.

In *Tabelle 2.5* sind die Verhältnisse der elektrostatischen Bindungsstärken einiger Kationen zum Hydrogencarbonation aufgelistet [Brow 2009]. Während das Verhältnis der elektrostatischen Bindungsstärken der Alkalimetallionen (Na^+ - Cs^+) und den Hydrogencarbonationen nur 0,65 – 0,93 *vu* beträgt, überschreitet dieses Verhältnis bei allen höherwertigen Kationen den absoluten Wert von 1,0 und liegt bei den meisten sogar oberhalb von 2,0. Als Faustregel gilt, dass stabile Verbindungen nur bei Werten von 0,5 bis 2,0 ausgebildet werden können [Brow 2009]. Es gibt wenige höherwertige Kationen, welche für die Bildung fester Hydrogencarbonate nach dieser Regel überhaupt möglich erscheinen (in *Tabelle 2.5* blau markiert). Es handelt sich dabei um Ionen, welche eine niedrige Ladung und eine hohe Koordinationszahl, also einen großen Ionenradius aufweisen. Ein Beispiel wäre Ba^{2+} . Die Bildung von festem $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ ist jedoch nicht zu erwarten, weil BaCO_3 extrem schwer löslich ist.

Tabelle 2.5: Verhältnisse der elektrostatischen Bindungsstärken $S_{\text{Kation}}/S_{\text{HCO}_3^-}$ [Brow 2009]. Rot: Existierende Hydrogencarbonate, Blau: $S_{\text{Kation}}/S_{\text{HCO}_3^-} \leq 2$, Schwarz: $S_{\text{Kation}}/S_{\text{HCO}_3^-} > 2$. Die realen Bindungsstärken sind abhängig von der Koordinationszahl in der Kristallstruktur. Hier wurden die idealen Koordinationszahlen verwendet.

Ion	$\frac{S_{\text{Kation}}}{S_{\text{HCO}_3^-}}$	Ion	$\frac{S_{\text{Kation}}}{S_{\text{HCO}_3^-}}$	Ion	$\frac{S_{\text{Kation}}}{S_{\text{HCO}_3^-}}$	Ion	$\frac{S_{\text{Kation}}}{S_{\text{HCO}_3^-}}$	Ion	$\frac{S_{\text{Kation}}}{S_{\text{HCO}_3^-}}$
Li^+	1,23	Y^{3+}	2,58	Mn^{2+}	2,04	Pd^{2+}	2,75	Tl^{3+}	2,93
Na^+	0,93	La^{3+}	2,10	Mn^{4+}	4,01	Cu^{2+}	2,69	Sn^{2+}	2,40 - 4,19
K^+	0,75	Ti^{4+}	4,01	Re^{7+}	9,04	Ag^+	0,72 - 2,99	Sn^{4+}	4,07
Rb^+	0,74	Zr^{4+}	3,59	Fe^{2+}	2,04	Zn^{2+}	1,98 - 2,99	Pb^{2+}	1,20 - 2,99
Cs^+	0,65	V^{5+}	6,47	Fe^{3+}	3,17	Cd^{2+}	1,50 - 2,40	Pb^{4+}	4,19
Mg^{2+}	2,00	Nb^{5+}	4,91	Ru^{5+}	4,97	Hg^{2+}	1,50 - 2,99	As^{3+}	5,87
Ca^{2+}	1,64	Ta^{5+}	4,91	Co^{2+}	2,10	Al^{3+}	3,41	As^{5+}	6,77
Sr^{2+}	1,40	Cr^{3+}	2,99	Co^{3+}	3,05	Ga^{3+}	3,89	Sb^{3+}	2,57 - 4,49
Ba^{2+}	1,17	Cr^{6+}	8,98	Rh^{3+}	2,99	In^{3+}	2,99	Sb^{5+}	4,97
Sc^{3+}	2,93	Mo^{6+}	7,37	Ni^{2+}	2,04	Tl^+	0,66 - 1,98	Bi^{3+}	2,22 - 4,49

Literaturhinweise: In der Literatur gibt es einige Hinweise auf die mögliche Bildung verschiedener fester Hydrogencarbonate höherwertiger Metallionen unter besonderen Synthesebedingungen (erhöhter CO_2 -Druck bzw. niedrige Temperaturen). Den Hinweisen zu $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Gd}(\text{HCO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sowie $\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sollte im Rahmen dieser Arbeit intensiv nachgegangen werden, weshalb die Auswertung der Literatur zu diesen Phasen in den entsprechenden nachfolgenden Kapiteln (Abschnitte 3.1.1, 4.1.1, 4.2.1 und 5.1.4) vorgenommen wurde.

Haehnel untersuchte neben $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -haltigen Lösungen auch hydrogencarbonathaltige Lösungen der Erdalkalimetallionen Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} sowie der Schwermetallionen Ag^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} und Pb^{2+} [Haeh 1924a; Haeh 1924b]. Einige Schlussfolgerungen seiner Arbeiten sind:

- Unter erhöhtem CO_2 -Druck lösen sich alle Carbonatsalze unter Bildung von Hydrogencarbonationen. Dabei sind die Erdalkalicarbonate wesentlich besser löslich als die Schwermetallcarbonate.
- Die unter erhöhtem CO_2 -Druck hergestellten Erdalkalihydrogencarbonatlösungen sind bei Normaldruck für einige Zeit stabil, bevor die Zersetzung unter Carbonatbildung stattfindet.
- Feste Hydrogencarbonate dieser Ionen konnten nicht isoliert werden, aber es wurde beobachtet, dass die festen Phasen wesentlich mehr CO_2 enthielten, als es den reinen Carbonaten entsprechen würde.

Zur Bildung von festem $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ gibt es in der Literatur einen weiteren Hinweis. Bernhard et al. [Bern 2012] vermuteten dessen Bildung bei der unvollständigen Reaktion von CaCO_3 mit Salzsäure bei tiefen Temperaturen von 210 K und einem CO_2 -Druck von 500 mbar. Diese Annahme wird durch das Auftreten unbekannter Banden im IR-Spektrum, welche ähnlich zu KHCO_3 sind, begründet. Allerdings sind die Vermutungen anzuzweifeln, da das IR-Spektrum der Probe die selben Banden auch nach der Erwärmung auf 300 K und einer Lagerung im Vakuum aufweist [Bern 2012]. Das widerspricht allerdings verschiedenen anderen Literaturangaben, nach welchen sich aus $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen bei Raumtemperatur stets CaCO_3 abscheidet [Redd 1981; Hous 1981].

2.3 Kristallstrukturen bekannter Hydrogencarbonate

Es sind Kristallstrukturen von zwölf Hydrogencarbonaten einwertiger Kationen ohne weitere Anionen bekannt [FIZ 2015]. Neben den einfachen Hydrogencarbonaten NaHCO_3 , KHCO_3 , RbHCO_3 , CsHCO_3 sowie NH_4HCO_3 gibt es Salze mit den komplexeren Anioneneinheiten $[\text{H}(\text{CO}_3)_2]^{3-}$, $[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ sowie $[\text{H}_3(\text{CO}_3)_4]^{5-}$. Ausgewählte Strukturmerkmale dieser Hydrogencarbonate sind in Tabelle 2.6 gegenübergestellt.

Außerdem sind fünf Salze von höherwertigen Kationen, welche Hydrogenbis(carbonato)-Anionen, d.h. $[\text{H}(\text{CO}_3)_2]^{3-}$ -Baueinheiten aufweisen, bekannt [Dahm 2000]. Für diese Verbindungen ist eine kurze Wasserstoffbrücke und damit ein kurzer O-O-Abstand von 2,46 bis 2,47 Å charakteristisch [Dahm 2000]. Das Wasserstoffatom kann im Zentrum oder auf einer Splitlage der zentrosymmetrischen $[\text{H}(\text{CO}_3)_2]^{3-}$ -Anioneneinheit lokalisiert sein (Tabelle 2.6) [Dahm 2000]. Weitere Erläuterungen zu $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{RbMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sind in den Kapiteln 5.1.7 bzw. 6.2 zu finden.

Tabelle 2.6: Bekannte Kristallstrukturen von Hydrogencarbonaten.

Verbindung	Literatur	RG	KZ der Kationen	Verknüpfung der HCO_3^- -Einheiten	Bemerkung
einfache Hydrogencarbonate					
NaHCO_3	[Shar 1965]	$P2_1/c$ (14)	6	unendlich lange Ketten entlang der $[001]$ -Richtung, alternierende Anordnung	kantenverknüpfte Na-O-Oktaeder: Schichten parallel zur (010) -Ebene
KHCO_3	[Thom 1974]	$P2_1/a$ (14)	8	dimere, zyklische, fast planare Einheiten, parallele Anordnung der Anioneneinheiten	
RbHCO_3	[Cirp 1997]	$C2/m$ (12)	8	dimere zyklische planare Einheiten, halbbesetzte H-Lagen, parallele Anordnung der Anioneneinheiten	strukturell verwandt mit KHCO_3
CsHCO_3	[Kadu 1993]	$P2_1/c$ (14)	8	dimere zyklische Einheiten, jede zweite Anioneinheit verdreht	strukturell verwandt mit KHCO_3
NH_4HCO_3	[Pert 1981]	$Pccn$ (56)	4	unendlich lange Ketten entlang der $[001]$ -Richtung, alternierende Anordnung	
Verbindungen mit $[\text{H}(\text{CO}_3)_2]^{3-}$-Einheiten, welche ausschließlich einwertige Kationen enthalten					
$\text{Na}_3[\text{H}(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[Cand 1956]	$C2/c$ (15)	6	planare, inversionssymmetrische $[\text{H}(\text{CO}_3)_2]^{3-}$ -Einheiten	
$\text{NaK}_2[\text{H}(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[Adam 1996]	$Pnma$ (62)	Na: 7, K: 6+2+1	planare, nicht inversionssymmetrische $[\text{H}(\text{CO}_3)_2]^{3-}$ -Einheiten	
$\text{NaRb}_2[\text{H}(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[Adam 1996]	$Pnma$ (62)	Na: 7, Rb: 6+2+1	planare, nicht inversionssymmetrische $[\text{H}(\text{CO}_3)_2]^{3-}$ -Einheiten	isotyp zu $\text{NaK}_2[\text{H}(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{NaK}_5[\text{H}(\text{CO}_3)_2]_2$	[Cirp 1997]	$C2/c$ (15)	Na: 6, K1: 6+6, K2: 9+2, K3: 8+2	verdrehte $[\text{H}(\text{CO}_3)_2]^{3-}$ -Einheiten: Diederwinkel C-O-O-C: $127,4(2)^\circ$	

Tabelle 2.6: Bekannte Kristallstrukturen von Hydrogencarbonaten. - Fortsetzung

Verbindung	Literatur	RG	KZ der Kationen	Verknüpfung der HCO_3^- -Einheiten	Bemerkung
Verbindungen mit $[\text{H}(\text{CO}_3)_2]^{3-}$-Einheiten, welche höherwertige Kationen enthalten					
$\text{KMg}[\text{H}(\text{CO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[Fern 1988]	$P\bar{1}$ (2)	K: 12, Mg: 6	planare, inversionssymmetrische $[\text{H}(\text{CO}_3)_2]^{3-}$ -Einheiten, H-Atom bei tiefer Temperatur im Zentrum, bei RT auf Splitlage	
$\text{KNi}[\text{H}(\text{CO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[Fern 1990a]	$P\bar{1}$ (2)	K: 12, Ni: 6	planare, inversionssymmetrische $[\text{H}(\text{CO}_3)_2]^{3-}$ -Einheiten, H-Atom im Zentrum	strukturell verwandt mit $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{RbMg}[\text{H}(\text{CO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[Dahm 2000]	$P\bar{1}$ (2)	Rb: 12, Mg: 6	planare, inversionssymmetrische $[\text{H}(\text{CO}_3)_2]^{3-}$ -Einheiten, H-Atom auf Splitlage	strukturell verwandt mit $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{NaK}_2[\text{Zn}[\text{H}(\text{CO}_3)_2](\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$	[Zhen 1995]	$P2_1/n$ (14)	Na: 6, K: 9, Zn: 5	planare, inversionssymmetrische $[\text{H}(\text{CO}_3)_2]^{3-}$ -Einheiten, H-Atom im Zentrum	enthält weiterhin CO_3^{2-} -Einheiten
$\text{NaRb}_2[\text{Zn}[\text{H}(\text{CO}_3)_2](\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$	[Zhen 1995]	$P2_1/n$ (14)	Na: 6, Rb: 9, Zn: 5	planare, inversionssymmetrische $[\text{H}(\text{CO}_3)_2]^{3-}$ -Einheiten, H-Atom im Zentrum	isotyp zu $\text{NaK}_2[\text{Zn}[\text{H}(\text{CO}_3)_2](\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$
Verbindungen mit $[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$-Einheiten					
$\text{K}_4[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	[Cirp 1995]	$Pbam$ (55)	K: 7	$[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ -Einheiten, Stränge aus alternierenden Anioneneinheiten und Kristallwassermolekülen	strukturell verwandt mit $\text{Rb}_4[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, aber Fehlordnung zwischen $[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ und H_2O
$\text{Rb}_4[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	[Cirp 1995]	$Pnma$ (62)	Rb1: 7+1, Rb2: 7	fast planare $[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ -Einheiten	
Verbindungen mit $[\text{H}_3(\text{CO}_3)_4]^{5-}$-Einheiten					
$\text{Na}_5[\text{H}_3(\text{CO}_3)_4]$	[Fern 1990b]	$P\bar{1}$ (2)	Na 1, Na3: 6+1, Na2: 5, Na4, Na5: 6	lineare $[\text{H}_3(\text{CO}_3)_4]^{5-}$ -Einheiten	

RG: Raumgruppe, KZ: Koordinationszahl

3 Nickelcarbonate

3.1 Kenntnisstand der Literatur

3.1.1 Nickelhydrogencarbonat

Die Existenz von Nickelhydrogencarbonat wurde zunächst von Isaacs beschrieben [Isaa 1963]. Demnach tritt dieses als Zwischenprodukt bei der hydrothermalen Synthese von wasserfreiem Nickelcarbonat aus amorphem Nickelcarbonat in einer Wasser-CO₂-Atmosphäre auf. Das veröffentlichte Röntgenpulverdiffraktogramm dieses hellgrünen Feststoffs ist unter der Nummer PDF 15-0782 in der ICDD hinterlegt [ICDD 2010].

In neuerer Zeit erlangte dieses Nickelsalz als Precursor für NiO-basierte Katalysatoren an Bedeutung. Die Herstellung erfolgte hier ebenfalls hydrothermal, jedoch wurde der nötige CO₂-Druck durch die Zersetzung von Harnstoff erzeugt [Wu 2014; Yan 2014; Zhu 2012]. Das Reflexmuster des Röntgenpulverdiffraktogramms entspricht der Referenz PDF 15-0782, sodass es sich um das von Isaac beschriebene Salz handeln muss. Wu, An und Xie führten eine Thermoanalyse des Produktes durch und fanden einen Gesamtmasseverlust von nur 37,5%, ohne an der Identität des Produktes zu zweifeln [Wu 2014]. Bei der Zersetzung von reinem Ni(HCO₃)₂ zu NiO wäre jedoch ein Masseverlust von 58,6% zu erwarten. Weiterhin zeigt das IR-Spektrum intensive –OH-Streckschwingungen, welche bei wasserfreien Hydrogencarbonaten nicht zu erwarten sind [Wu 2014]. Diese Ergebnisse lassen Zweifel zu, ob es sich bei dem Salz tatsächlich um Nickelhydrogencarbonat handelte.

3.1.2 Nickelcarbonate

Es ist eine ganze Reihe von Nickelcarbonaten bekannt, wobei auch hier zwischen neutralen Carbonaten NiCO₃·xH₂O und basischen Carbonaten xNi(OH)₂·yNiCO₃·zH₂O, welche Hydroxidionen enthalten, unterschieden werden kann. Tabelle 3.1 zeigt die bekannten Phasen. Die Nickelcarbonate sind im Vergleich zu den Magnesiumcarbonaten wesentlich schlechter untersucht: die einzige bekannte Kristallstruktur ist die des wasserfreien NiCO₃ (Gaspeit) [Pert 1986; FIZ 2015]. Vergleicht man die Zusammensetzung der bekannten Magnesiumcarbonate mit den Nickelcarbonaten, fällt auf, dass sie, bis auf den Widgiemoolthalit (Ni,Mg)₅(CO₃)₄(OH)₂·5H₂O, keine äquivalenten stöchiometrischen Verhältnisse aufweisen. Dies ist bemerkenswert, denn Mg²⁺ und Ni²⁺ besitzen sehr ähnliche Ionenradien [Shan 1976], sodass isotype Strukturen wie bei NiCO₃ und MgCO₃ bzw. Mischkristallreihen, wie sie z.B. bei den basischen Chloriden gebildet werden [Bett 2015], zu erwarten wären.

Tabelle 3.1: Übersicht bekannter Nickelcarbonate.

Formel	Mineralname	Literatur	Bemerkung
Neutrale Nickelcarbonate			
NiCO_3	Gaspeit	[Pert 1986]	Kristallstruktur bekannt (ICSD Coll. Code: 61067)
$\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{NiCO}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	Hellyerit	[Will 1959; Gams 2001]	
Basische Nickelcarbonate			
$\text{Ni}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Zaratit	[Feno 1934; Isaa 1963; Garc 2014],	auch andere Zusammensetzungen wurden publiziert
$\text{Ni}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Nullaginit	[Perc 2006; Fros 2008]	kristallisiert wahrscheinlich im Rosasit- Strukturtyp
$\text{Ni}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Otwayit	[Fros 2008]	
$(\text{Ni}, \text{Mg})_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Widgiemoolthalit	[Fros 2008]	

Das einzige wasserhaltige neutrale Nickelcarbonat ist der Hellyerit. Dieses wurde 1952 zuerst von Rossetti-François synthetisiert [Ross 1952]. Als natürlich vorkommendes blau-grünes Mineral wurde der Hellyerit 1959 von Williams in der Lord Brassey Nickelmine in Heazlewood in Tasmanien entdeckt [Will 1959]. In früheren Publikationen wurde er meist als Hexahydrat beschrieben [Will 1959], es gibt jedoch auch Hinweise, dass ein Wassergehalt von 5,5 richtiger wäre [Gams 2001; Gams 2005]. Ein Versuch der Kristallstrukturbestimmung wurde erstmals von Threadgold durchgeführt [Thre 1963], wobei keine Daten in einer Kristallstrukturdatenbank hinterlegt wurden.

Zur thermischen Stabilität gibt es bisher nur wenige Angaben, nach welchen bereits eine Umwandlung bei Raumtemperatur in ein basisches Nickelcarbonat erfolgt [Isaa 1963; Shar 1967]. In eigenen Untersuchungen sollten deshalb die Zusammensetzung geklärt, die Kristallstruktur bestimmt und einige Versuche zur Stabilität von Hellyerit durchgeführt werden.

3.2 $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 6-8$)

3.2.1 Darstellung

Syntheseroute a): Zunächst wurde die Darstellung des vermeintlichen Nickelhydrogencarbonates nach Zhu et al. [Zhu 2012] nachvollzogen: 2,8 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 3,5 g Harnstoff wurden in 25 g Wasser gelöst, in einen Autoklav (aus Edelstahl, $V = 37,5$ mL) überführt und für fünf Stunden auf 120°C erhitzt. Nach der anschließenden Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Autoklav geöffnet und der entstandene Feststoff abfiltriert. Das Produkt wurde mit Ethanol gewaschen und bei 60°C getrocknet.

Syntheseroute b): Bei dieser Syntheseroute wurde entsprechend den Angaben von Isaacs [Isaa 1963] vorgegangen. Zunächst wurde amorphes Nickelcarbonat hergestellt, indem 2,8 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 25 g Wasser gelöst und 4,9 g NaHCO_3 zugegeben wurden. Die Suspension wurde gerührt und anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und bei 40°C getrocknet. 0,5 g des Produktes wurden mit 1 g Wasser versetzt, in einen Autoklav (aus Edelstahl, $V = 37,5$ mL) überführt und für zwei Tage auf 220°C erhitzt. Nach der Abkühlung des Autoklavs auf Raumtemperatur wurde dieser geöffnet. Das hellgrüne Produkt wurde durch Filtration und anschließendes Waschen mit Ethanol von der Lösung getrennt und bei 60°C getrocknet.

3.2.2 Charakterisierung

Bei beiden Syntheserouten wurde ein hellgrüner Feststoff erhalten, welcher mittels XRPD untersucht wurde. Die Pulverdiffraktogramme beider Produkte gleichen sich und passen zur Referenz PDF 15-0782, welche von Isaacs erstellt wurde (Abb. 3.1) [Isaa 1963]. Die chemische Zusammensetzung der erhaltenen Phasen wurde durch thermische Analyse und Elementaranalyse von Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt (Tabelle 3.2). Die Phasenbildung bei der Zersetzung wurde über die temperaturlöste XRPD verfolgt.

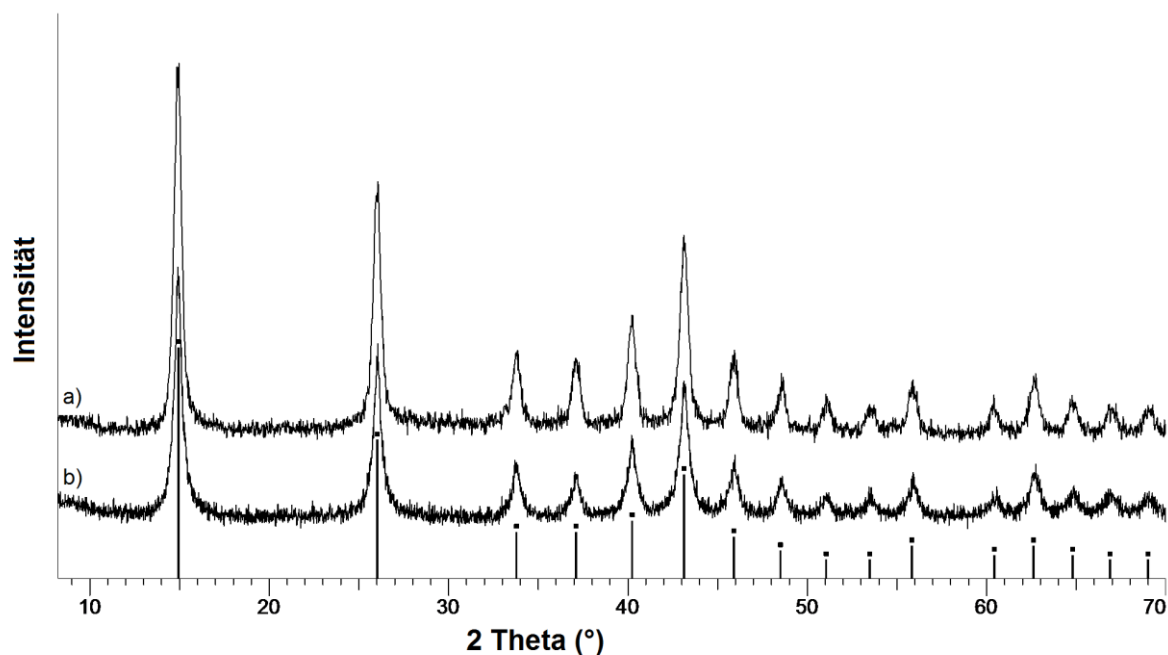


Abb. 3.1: XRPD der Produkte nach den Syntheserouten a) und b). Referenz: PDF 15-0782 von Isaacs [Isaa 1963].

Tabelle 3.2: Elementaranalyse von C, H und thermogravimetrische Ergebnisse.

	Versuch	Elementaranalyse ^{a)}		TG
		C (Mass-%)	H (Mass-%)	NiO (Mass-%)
Syntheseroute a)	V1	7,775	1,397	62,1
	V7	7,170	1,302	62,4
	V8	7,155	1,332	61,5
Syntheseroute b)	V4	7,390	1,005	63,9
Theoretisch für $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$		13,291	1,115	41,33
Theoretisch für $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O}$		7,377	0,464	68,81
Theoretisch für $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$		6,681 – 6,642	1,286 – 1,533	63,04 – 61,47

^{a)} Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

Tabelle 3.2 zeigt, dass die chemische Zusammensetzung der Phase keinesfalls zu der von Isaacs publizierten Summenformel $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ passt, sondern ein Nickelcarbonat mit der Zusammensetzung $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ vorliegt. Diese Zusammensetzung wird durch die im Folgenden erläuterten thermoanalytischen und spektroskopischen Untersuchungen sowie die in Abschnitt 3.2.3 beschriebene Strukturlösung gestützt.

Die thermische Zersetzung des Nickelcarbonats läuft in zwei Stufen ab (Abb. 3.2, Tabelle 3.3). Bis ca. 300°C nimmt die Masse kontinuierlich aber langsam ab, wodurch kein thermischer Effekt in der DTA-Kurve sichtbar wird. Von 300°C bis etwa 500°C lässt sich dagegen ein schneller starker Masseverlust beobachten, welcher einen endothermen Effekt verursacht. Als Rückstand wird reines NiO erhalten, wie *in situ* (Abb. 3.3) und *ex situ* XRPD-Aufnahmen gezeigt haben.

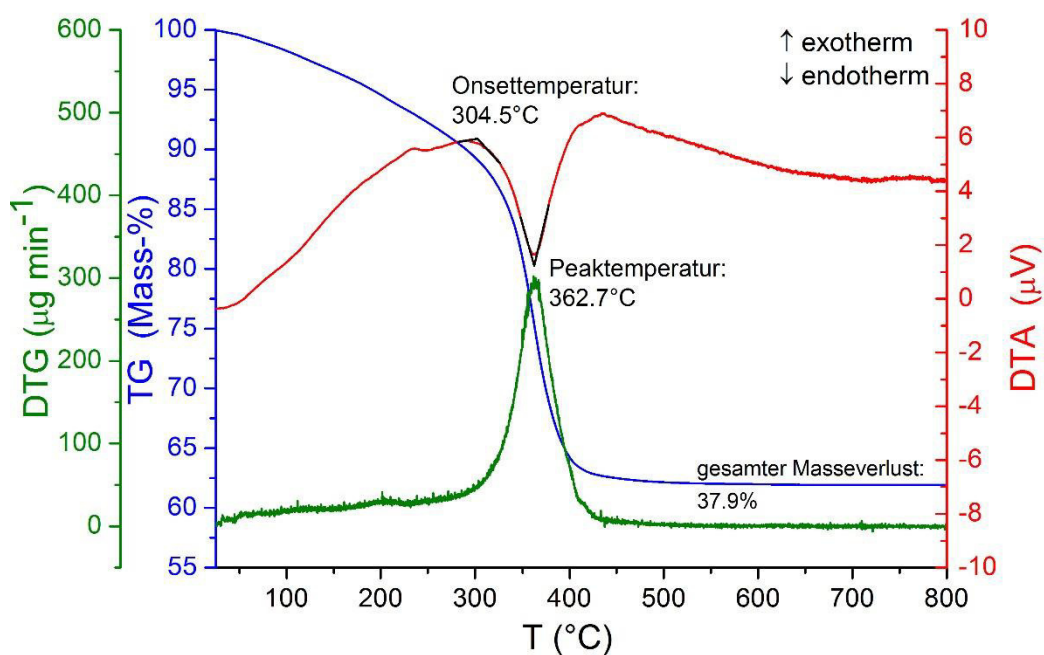


Abb. 3.2: TG/DTA/DTG von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ (V1, Syntheseweg a), Heizrate 5 K/min, N_2 -Strom).

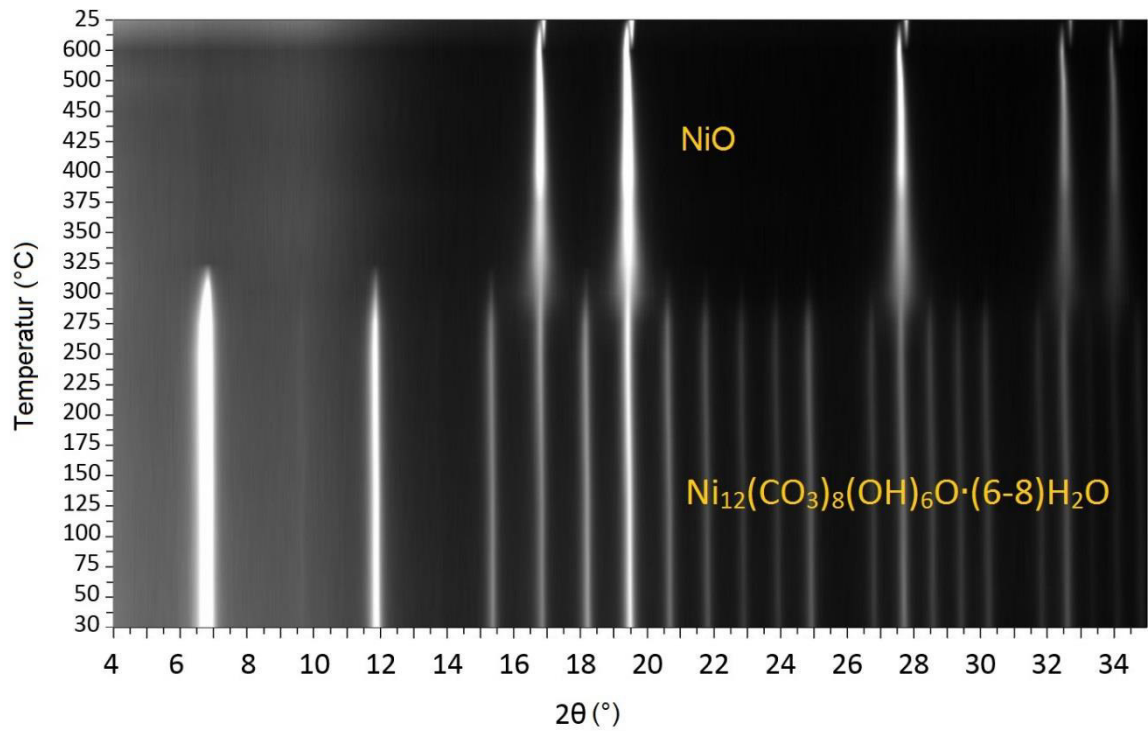


Abb. 3.3: Temperaturabhängige XRPD-Charakterisierung von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$.

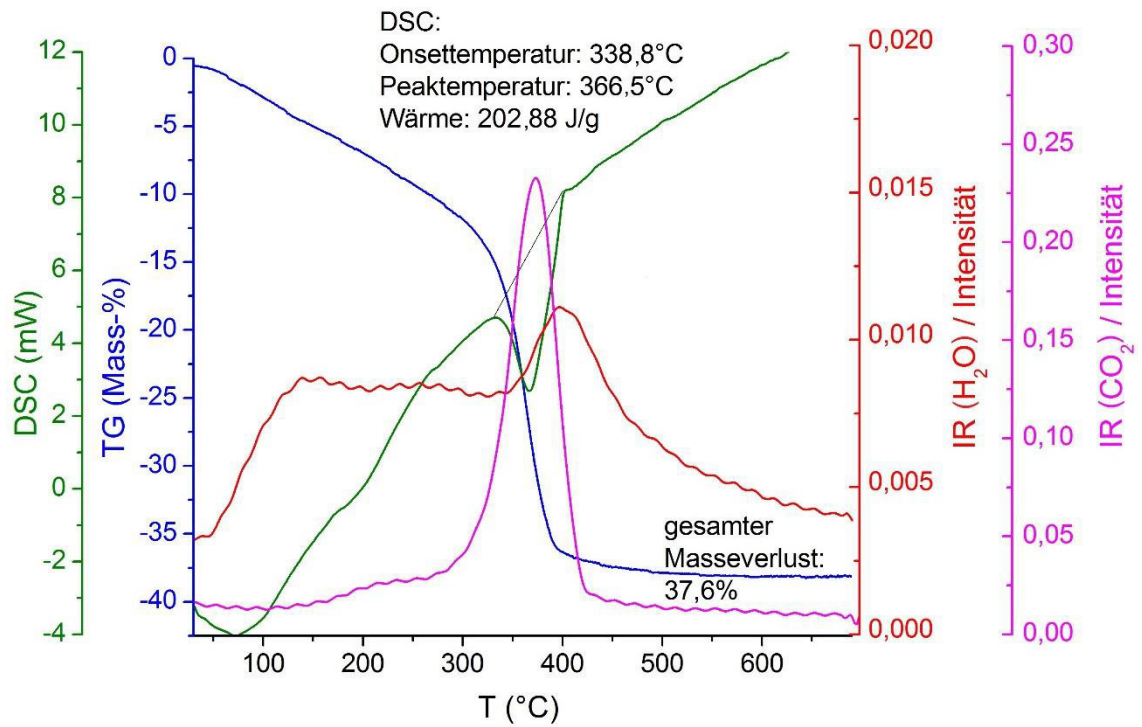
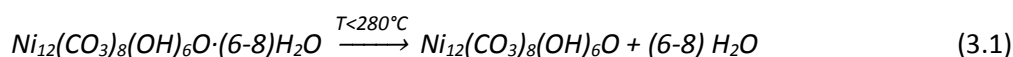


Abb. 3.4: TG/DSC/IR von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ (V7, Syntheseweg a), Heizrate: 5 K/min).

Mithilfe der TG/DSC/FT-IR-Analyse (Abb. 3.4) konnte festgestellt werden, dass bis 280°C nur Wasser abgegeben wird. Dieser Wasserverlust bewirkt aber keine Änderung der Kristallstruktur, denn im *in situ* Röntgenpulverdiffraktogramm gibt es bis zu dieser Temperatur keine Änderung des Reflexmusters. Die in Abschnitt 3.2.3 aus der Kristallstrukturlösung erhaltene Summenformel $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O}$ stimmt nicht mit dem Masseverlust an Wasser von ca. 7 – 11 Mass-% bis 280°C überein (Tabelle 3.3). Eine Erklärung liefert die Annahme des Vorhandenseins von ungeordnetem zeolithartigem Wasser, welches mittels der Kristallstrukturanalyse nicht gefunden werden kann und dessen Abgabe keine Änderung der Kristallstruktur verursacht. Aus dem beobachteten Masseverlust im ersten Schritt kann ein Wassergehalt von sechs bis acht Molekülen pro Formeleinheit berechnet werden. Demnach ergibt sich die Summenformel $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$. Beim Erwärmen der Probe auf 280°C läuft folgende Reaktion ab:



Ab Temperaturen über 280°C wird CO_2 abgegeben und über 360°C kommt es zu einem zweiten Wasserverlust. *In situ*-XRPD Untersuchungen (Abb. 3.3) zeigen außerdem, dass sich die Phase nun zu Nickeloxid zersetzt. Aus diesen Beobachtungen lässt sich folgende Zersetzungsreaktion ableiten:

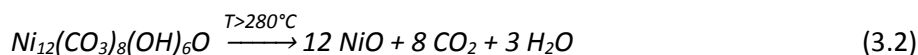


Tabelle 3.3: Masseverlust von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$.

Reaktion	Temperatur (°C)	Abgegebene Komponenten	Theoretischer Masseverlust (%)	Experimenteller Masseverlust (%)			
				V1	V4	V7	V8
3.1	25 - 280	(6 – 8) H_2O	7,66 – 9,96	9,2	7,0	10,7	10,9
3.2	280 - 800	8 CO_2 + 3 H_2O	28,79 – 28,08	28,7	29,1	26,9	27,6
gesamt	25 - 800	8 CO_2 + (9 - 11) H_2O	36,45 – 38,04	37,9	36,1	37,6	38,5

Das IR-Spektrum (Abb. 3.5) passt zu den Daten von Wu et al. [Wu 2014]. Die breite Bande bei $\tilde{\nu} = 3450 \text{ cm}^{-1}$ kann den -OH-Streckschwingungen des Wassers zugeordnet werden. Die -OH-Streckschwingung der Hydroxylgruppe wäre bei Wellenzahlen über 3500 cm^{-1} zu erwarten [Hall 2012; Mink 1984]. Aufgrund der schlechten Kristallinität der Probe und dem vergleichsweise geringen Hydroxidgehalt ist diese Bande jedoch stark verbreitert und wird von der intensiven OH-

Bande des Wassers überdeckt. Die Bande bei $\tilde{\nu} = 1546 \text{ cm}^{-1}$ lässt sich der O-H-Biegeschwingung von physikalisch adsorbiertem Wasser zuordnen [Wu 2014] und die Banden bei $\tilde{\nu} = 1441, 1392, 1061$, und 823 cm^{-1} werden durch C-O-Schwingungen der Carbonateinheiten verursacht [Wu 2014; Mink 1984]. IR-Banden, welche durch Hydrogencarbonationen verursacht werden, würde man im Bereich zwischen 2000 und 3000 cm^{-1} erwarten [Mill 1952]. Da dies hier nicht der Fall ist, bestätigt das IR-Spektrum, dass die synthetisierte Phase keine Hydrogencarbonationen enthält.

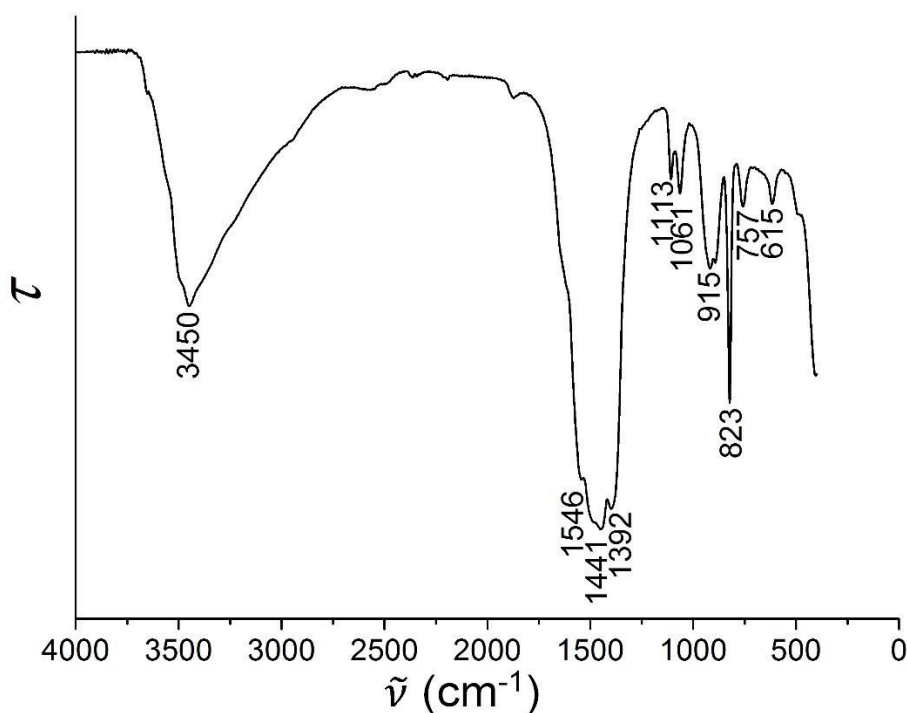


Abb. 3.5: FT-IR-Spektrum von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur.

Das Ramanspektrum (Abb. 3.6) zeigt eine intensive Bande bei $\tilde{\nu} = 1117 \text{ cm}^{-1}$, welche sich der symmetrischen Streckschwingung der Carbonateinheit zuordnen lässt. Im Vergleich zum wasserfreien neutralen Nickelcarbonat Gaspeit [Redd 2004] ist diese Bande zu höheren Wellenzahlen verschoben. Diese Tatsache steht im Einklang mit anderen basischen Nickelcarbonaten, die ebenfalls eine Verschiebung der Carbonatbande zu höheren Wellenzahlen aufweisen [Fros 2008]. Im Gegensatz dazu wäre bei Hydrogencarbonationen eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen zu erwarten [Mill 1952], sodass auch mittels der Ramanspektroskopie die Abwesenheit von Hydrogencarbonationen im $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ belegt wird.

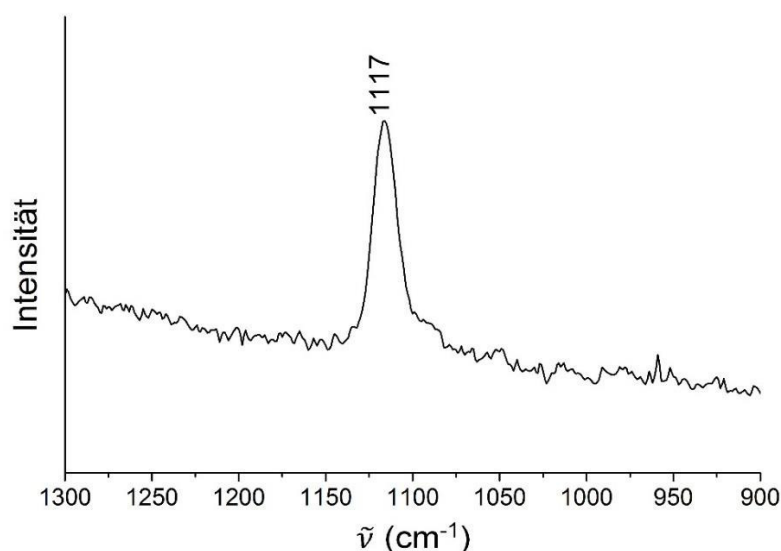


Abb. 3.6: Ramanspektrum von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur (Spektrometer: innoRAM).

Die Bandenlagen im UV/VIS-Spektrum (Abb. 3.7) von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ sind charakteristisch für oktaedrisch koordinierte divalente Nickelionen und sehr ähnlich zu anderen basischen Nickelcarbonaten, wie Zaratit und Nullaginit [Redd 2010].

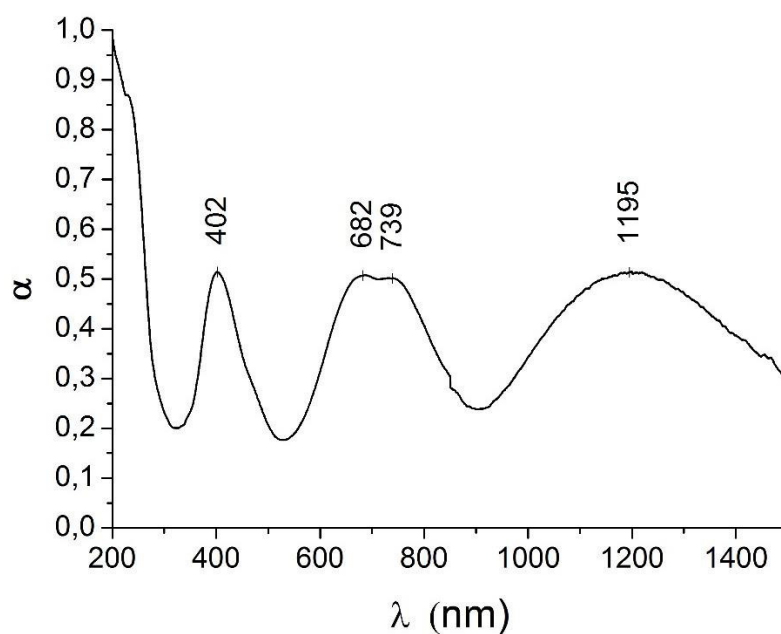


Abb. 3.7: UV-Vis-Spektrum von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur. Bandenzuordnung nach Reddy et al. [Redd 2010]: 402 nm – ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$, 682 nm – ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$, 739 nm – ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^1\text{E}_g({}^1\text{D})$, 1195 nm – ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}({}^3\text{F})$.

Die REM-Aufnahme von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 3.8) zeigt ein mikrokristallines Pulver mit sphärischen Kristalliten, deren Durchmesser ca. 10 nm beträgt. Damit war eine

Einkristallstrukturanalyse nicht möglich. Die Kristallstruktur wurde deshalb aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm gelöst.

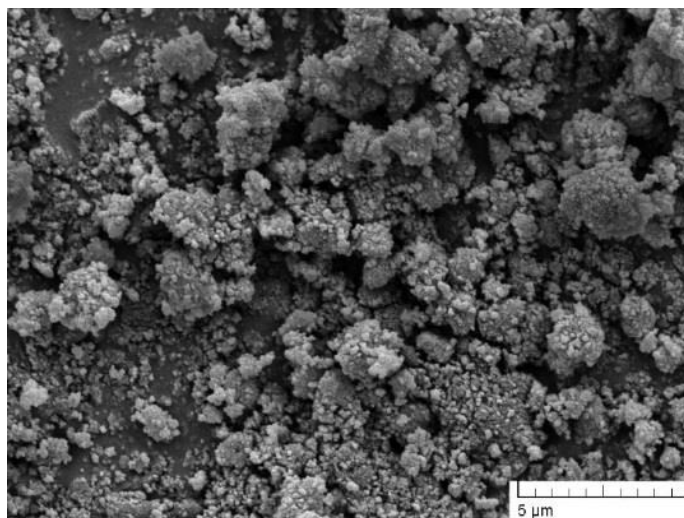


Abb. 3.8: REM-Aufnahme von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ (Vergrößerung: 1500 x).

3.2.3 Kristallstruktur

Details zur Bestimmung der Kristallstruktur mithilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie sind im Anhang A1.1 aufgeführt.

Die Elementarzelle besteht entsprechend der Kristallstrukturlösung aus 12 Ni-, 8 C- und 31 O-Atomen. Die Wasserstoffatome können bei der Rietveld-Verfeinerung nicht lokalisiert werden. Daraus kann unter Beachtung der Ladungsbilanz die Summenformel $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O}$ abgeleitet werden. Das zeolithartige ungeordnete Wasser, dessen Gehalt durch die thermische Analyse ermittelt wurde (siehe Abschnitt 3.2.2 und Tabelle 3.3), kann aus der Strukturverfeinerung nicht erhalten werden.

Die Kristallstruktur besteht aus Käfigen, welche aus 24 leicht Jahn-Teller-verzerrten NiO_6 -Oktaedern und acht trigonal-planaren Carbonateinheiten gebildet werden (Abb. 3.9). Jeweils vier NiO_6 -Oktaeder bilden dabei kantenverknüpfte Cluster, welche durch weitere Kantenverknüpfung mit den benachbarten Clustern und Eckenverknüpfung mit den Carbonateinheiten ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden. Dieses Netzwerk enthält Käfiglücken in den Ecken der Elementarzelle, welche vakant sind, und im Zentrum der Elementarzelle, in welchem das O1-Atom lokalisiert werden kann (Abb. 3.10). In diesen Käfigen ist Platz für das zeolithartige Wasser, welches durch die Strukturverfeinerung nicht bestimmt werden kann.

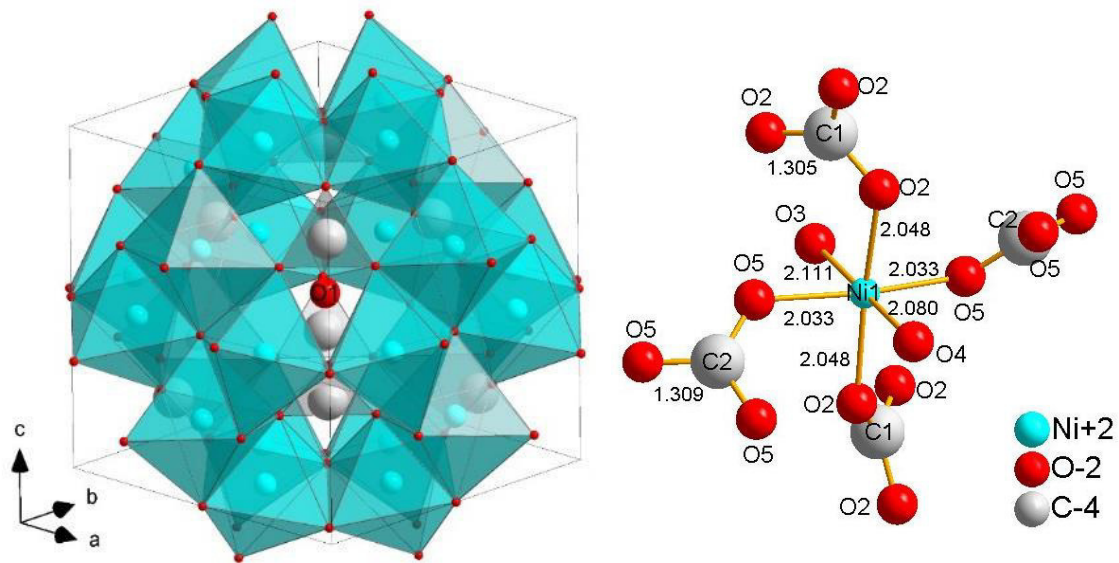


Abb. 3.9: Elementarzelle von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ (links) und Koordination der Nickelatome und Bindungslängen (rechts).

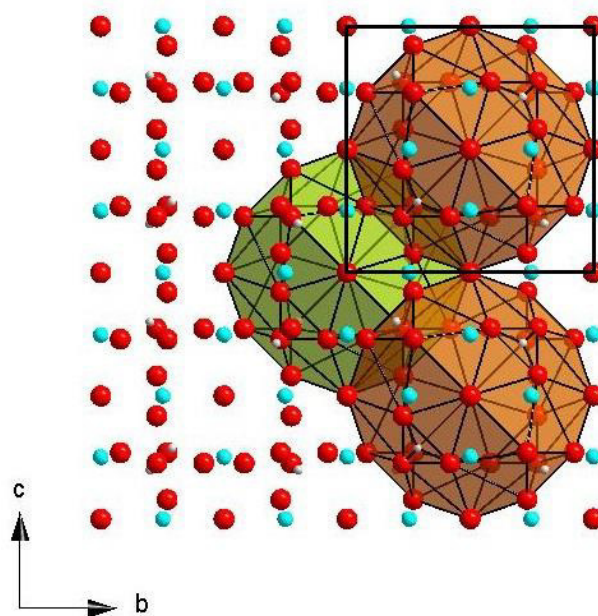


Abb. 3.10: In die Käfige in der Mitte der Elementarzelle (orange) und an den Ecken der Elementarzelle (grün) von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ kann sich zeolithartiges Wasser einlagern.

Die Carbonateinheit weist O-C-O-Winkel von $119,4(4)^\circ$ und $119,2(2)^\circ$ auf und die C-O-Bindungslängen sind mit $1,3015(15) \text{ \AA}$ für C(1)-O(2) bzw. $1,309(15) \text{ \AA}$ für C(2)-O(5) typisch für C-O-Abstände in Carbonateinheiten in Kristallstrukturen (Abb. 3.9). Somit ist die trigonal-planare Konfiguration fast exakt erfüllt. Für Hydrogencarbonationen hingegen, würde man für eine der drei C-O-Bindungen eine deutlich längere Bindung erwarten [Shar 1965; Thom 1974], was bei dieser Kristallstruktur nicht der Fall ist. An einen NiO_6 -Oktaeder sind vier Carbonateinheiten gebunden,

sodass die $\text{Ni}(\text{CO}_3)_4\text{O}_2$ -Einheit als Grundbaustein der Struktur angesehen werden kann (Abb. 3.9, rechts).

Entlang der $[111]$ und $[-111]$ -Richtung weist das Netzwerk Kanäle auf, in denen sich zwei kristallographisch unterscheidbare Carbonateinheiten befinden, welche den Kanal jedoch nicht vollständig ausfüllen (Abb. 3.11). Es ist vorstellbar, dass durch diese Kanäle das zeolithartige Wasser beim Erhitzen bis ca. 300°C entweichen kann, ohne dass die Struktur zerstört wird.

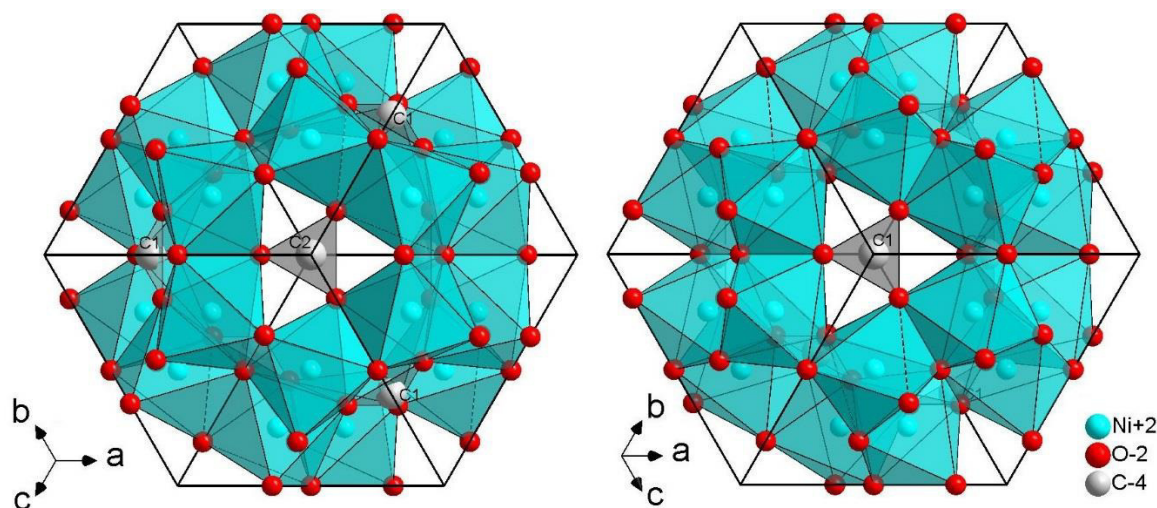


Abb. 3.11: Elementarzelle von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ entlang der Richtungen $[111]$ und $[-111]$, entlang welcher sich Kanäle ausbilden.

Die Kristallstruktur von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ steht in Beziehung zur NiO-Struktur. Die Achsenlängen der Elementarzelle sind etwa doppelt so lang wie bei NiO. Weiterhin zeigt das *in situ*-Röntgenpulverdiffraktogramm, dass die Reflexe, welche zu NiO gehören, bereits bei der Carbonatphase vorhanden sind. Diese Beobachtung ist verständlich, wenn angenommen wird, dass die Atome Ni, O3 und O4 bei der Zersetzung des Carbonats zum Oxid an ihren Positionen verbleiben. In Abb. 3.12 wird die strukturelle Beziehung zwischen dem Carbonat und NiO dargestellt. Das Vorhandensein von NiO in der Ausgangsphase konnte im Übrigen ausgeschlossen werden, da es keine schwarzen Verunreinigungen von NiO im hellgrünen Ausgangsstoff gab. Außerdem zeigten weiterführende XRPD-Untersuchungen an Proben, bei welchen unterschiedliche Anteile von NiO zu $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ zugemischt wurden, dass neue Reflexe bei geringfügig anderen Winkeln beobachtet werden (Abb. A.3).

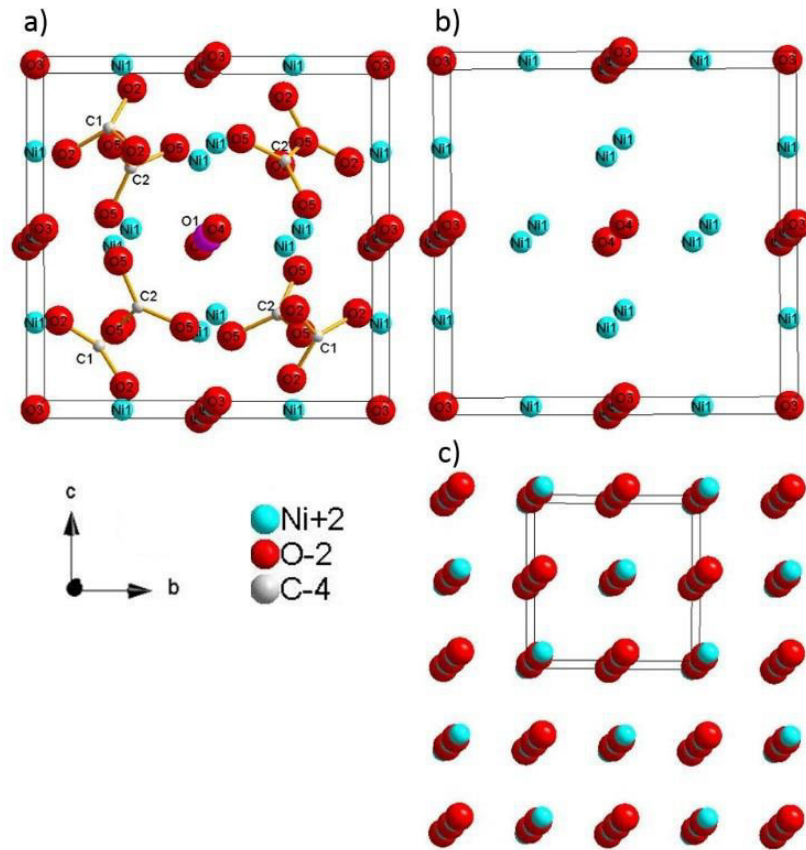


Abb. 3.12: Vergleich der Struktur von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ mit a) allen Atomen in einer Elementarzelle, b) ohne die Atome der Carbonateinheiten und O1 und c) der NiO-Struktur.

Im Vergleich zu anderen Strukturen von basischen Carbonaten des Nickels und des Magnesiums [Pert 1986; Pila 1998; Akao 1977a; Akao 1977b] ist das Vorhandensein von Käfigen und zeolithartigem Wasser einzigartig. Die Kantenverknüpfung von MO_6 -Oktaedern ist im Artinit und Rosasit ebenfalls vorhanden, allerdings werden hier Doppelstränge statt Käfige ausgebildet [Akao 1977a; Girg 2012]. In allen anderen Nickel- und Magnesiumcarbonaten liegen die Oktaeder eckenverknüpft vor. Des Weiteren ist die hochsymmetrische kubische Raumgruppe $P\bar{4}3m$ sehr ungewöhnlich im Vergleich zu den bereits genannten Phasen.

3.3 $\text{NiCO}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$

3.3.1 Darstellung

Die Darstellung von Hellyerit, welche im Wesentlichen der Syntheseroute von Gamsjäger et al. [Gams 2001] und Wallner et al. [Wall 2002] entspricht, erfolgte durch die tropfenweise Zugabe von 70,0 g einer 0,24 molalen NiCl_2 -Lösung zu 87,7 g einer 0,15 molalen Na_2CO_3 -Lösung bei 0°C . Dabei entstand sofort ein hellgrüner Niederschlag. Durch die Suspension wurde für 30 min CO_2 geleitet. Anschließend wurde die Probe in einer verschlossenen Glasflasche für 20 Tage im Kühlschrank ($0 \pm 1^\circ\text{C}$) aufbewahrt. Während der Lagerung veränderte sich die Farbe des Feststoffs von hellgrün zu blaugrün. Dieser Feststoff wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet [Bett 2016].

3.3.2 Charakterisierung

Die Charakterisierung des blaugrünen Produktes erfolgte zunächst mittels XRPD. Abb. 3.13 zeigt, dass das Reflexmuster des Röntgenpulverdiffraktogramms zur Referenz von natürlichem Hellyerit (PDF 12-0276) passt [Will 1959].

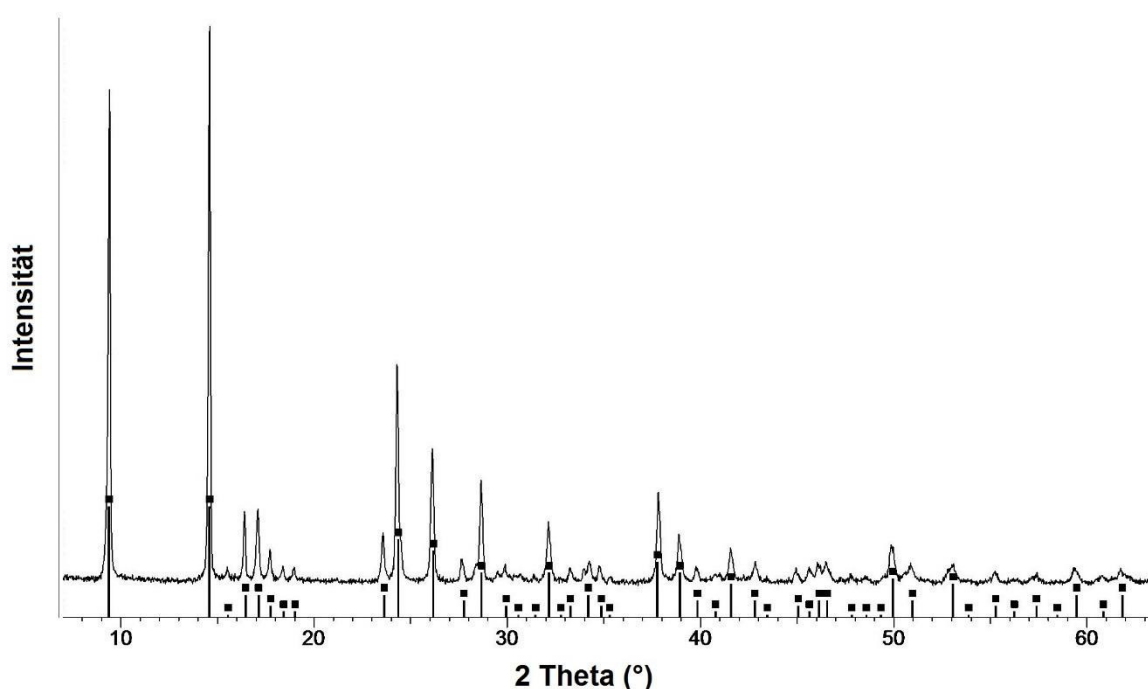


Abb. 3.13: XRPD-Aufnahme von synthetisiertem Hellyerit. Als Referenz ist das Reflexmuster von natürlichem Hellyerit dargestellt (PDF 12-0276) [Will 1959].

Um den exakten Wassergehalt von Hellyerit zu bestimmen, wurde das Produkt mittels Thermoanalyse untersucht sowie der Kohlenstoffgehalt mittels Elementaranalyse und der

Nickelgehalt nasschemisch bestimmt. Die thermische Zersetzung verläuft in zwei Schritten (Abb. 3.14).

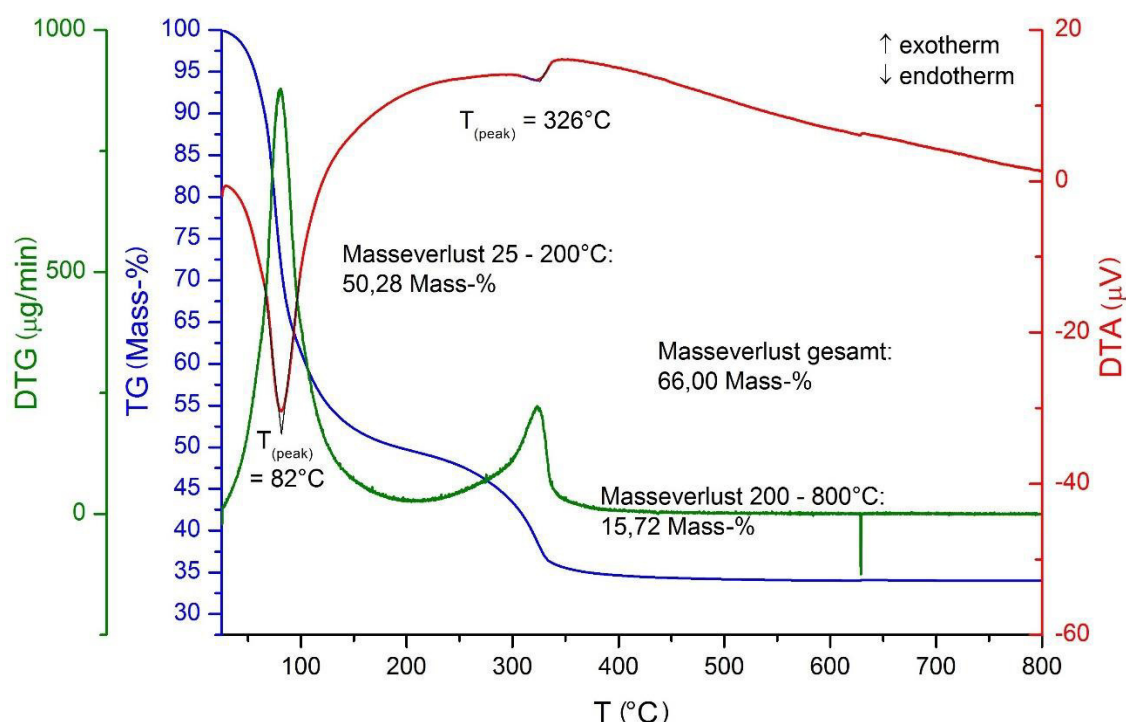


Abb. 3.14: TG/DTA/DTG von synthetisiertem Hellyerit (Heizrate: 5 K/min, N_2 -Strom).

Im ersten Schritt, welcher bereits ab 30°C beginnt, werden bis 200°C 55,3 Mass-% abgegeben. Dieser stark endotherme Vorgang beginnt unmittelbar nach dem Start des Aufheizens, weshalb es nicht möglich ist eine exakte Onsettemperatur zu bestimmen. Bei der Zersetzungsreaktion wird das gesamte Kristallwasser abgegeben:



Die zweite Zersetzungsreaktion, bei welcher CO_2 abgegeben wird, beginnt etwa bei 150 – 200°C. Die Onsettemperatur dieser Stufe kann ebenfalls nicht exakt bestimmt werden, da sich beide Zersetzungsstufen überlappen. Für den zweiten ebenfalls endothermen Schritt kann folgende Reaktion formuliert werden:



Der gesamte Masseverlust von 66,0(2) Mass-% passt besser zu einem Hydratwassergehalt von 5,5 (theoretischer Masseverlust von 65,7 Mass-%) statt zu sechs (theoretischer Masseverlust von 67,1%). Auch die Elementaranalyse von Kohlenstoff und die nasschemische Nickelbestimmung unterstreichen den Hydratwassergehalt von 5,5 (Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4: Vergleich von berechneten und gemessenen Werten der thermischen und chemischen Analyse sowie der Elementaranalyse von Hellyerit, $\text{NiCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Es wurden theoretische Werte für die möglichen Wassergehalte $n = 5,5$ und $n = 6,0$ berechnet.

Thermoanalyse				
Berechnete Masseverluste			Gemessener Masseverlust	
n = 5,5	65,7 Mass-%		66,0(2) Mass-%	
n = 6,0	67,1 Mass-%			
Chemische Analyse und Elementaranalyse				
Berechnete Gehalte			Gemessene Gehalte	
	Ni	C	Ni	C
n = 5,5	26,9 Mass-%	5,5 Mass-%	26,8(1) Mass-%	5,6(1) Mass-%
n = 6,0	25,9 Mass-%	5,3 Mass-%		

Die thermische Analyse des Hellyerits dieser Arbeit passt nicht zur von Sharov et al. [Shar 1967] publizierten Thermoanalyse, da dort ein dreistufiger Zersetzungsprozess beschrieben wird. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass Sharov et al. die Synthesemethode von Rossetti-François verwendet haben [Shar 1967; Ross 1952]. Bei dieser Methode entstehen bekanntermaßen basische Nickelcarbonate als Nebenprodukte [Will 1959]. Diese Verunreinigungen verursachten in der Thermoanalyse wahrscheinlich zusätzliche Effekte [Shar 1967].

Die Thermoanalyse zeigt, dass die Wasserabgabe von Hellyerit bereits bei sehr niedrigen Temperaturen beginnt (Abb. 3.14). Um zu untersuchen in welche Phasen sich Hellyerit bei höheren Temperaturen umwandelt, wurde der bei 0°C hergestellte Hellyerit in der Mutterlösung bei 25, 40 und 60°C gelagert und nach verschiedenen Zeiträumen Röntgenpulverdiffraktogramme der Feststoffe aufgenommen. Für die Analyse wurde der Feststoff jeweils abfiltriert und nach der Messung wieder der Mutterlösung zugeführt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme sind im Anhang A2 in Abb. A.4 – Abb. A.6 zu finden.

Tabelle 3.5 zeigt die Ergebnisse dieser Versuche. Es wird deutlich, dass Hellyerit bereits bei 25°C sich innerhalb vier bis sieben Monaten, bei 40°C bzw. 60°C innerhalb weniger Stunden in einen amorphen Feststoff umwandelt. In den Röntgenpulverdiffraktogrammen bei 60°C nach vier bzw. sieben Monaten deuten sich die Ausbildung neuer Reflexe an (Abb. A.6). Es ist zu vermuten, dass hier eine Transformation zu einem neuen kristallinen wasserärmeren oder basischem Nickelcarbonat vollzogen wird. Im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch kein reines, kristallines Umwandlungsprodukt erhalten werden, welches eine nähere Charakterisierung und Kristallstrukturbestimmung ermöglicht hätte.

Tabelle 3.5: Ergebnisse der XRPD-Analysen von Hellyerit bei 25, 40 und 60°C in Abhängigkeit der Lagerdauer.

Zeitraum der Lagerung	25°C	40°C	60°C
21 Tage	Hellyerit	amorphe Phase	amorphe Phase
2 Monate, 23 Tage	Hellyerit	amorphe Phase	amorphe Phase
4 Monate, 5 Tage	Hellyerit	n. b.	amorphe Phase
7 Monate, 1 Tag	amorphe Phase	amorphe Phase	amorphe Phase ^{a)}
16 Monate, 15 Tage	amorphe Phase	amorphe Phase	amorphe Phase ^{a)}

a) Im Röntgenpulverdiffraktogramm tritt ein neuer Reflex bei $29,23^\circ 2\theta$ auf.

Abb. 3.15 enthält REM-Aufnahmen des synthetisierten Hellyerits. Es handelt sich um polyedrische Aggregate mit einem Durchmesser von etwa 300 μm , welche ihrerseits aus dünnen verwachsenen Fasern bestehen. Damit ist erkennbar, dass keine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte, sondern die Strukturlösung aus Pulverdaten erfolgen musste.

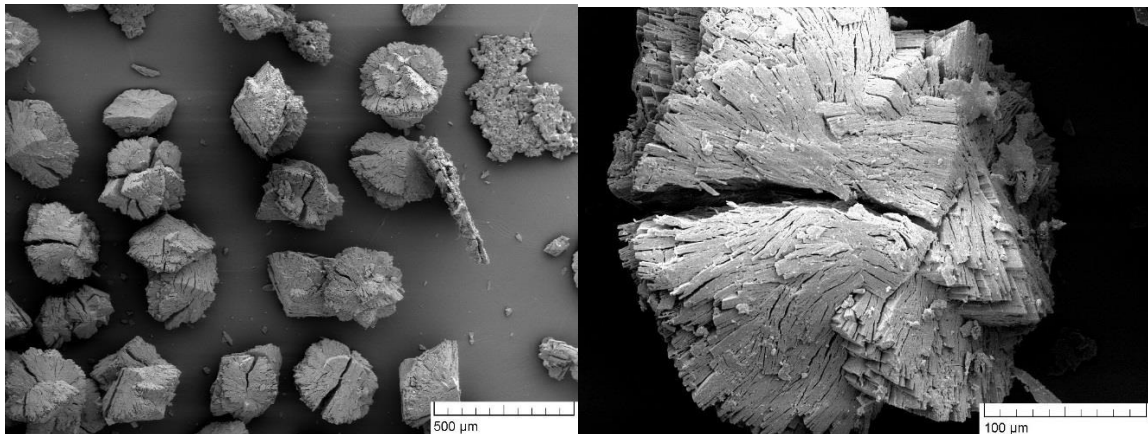


Abb. 3.15: REM-Aufnahmen von synthetischem Hellyerit (Vergrößerung rechts: 147x, links: 851x).

Um weitere Informationen über die Struktur des Hellyerits zu erhalten, wurden spektroskopische Analysen durchgeführt. Das IR-Spektrum (Abb. 3.16) passt zu den Angaben von Minkova et al. [Mink 1984]¹. Die breiten Banden von $3567 - 2913 \text{ cm}^{-1}$ können der O-H-Streckschwingung der Wassermoleküle zugeordnet werden. Bei 1682 und 1620 cm^{-1} treten Biegeschwingungen des physikalisch adsorbierten Wassers auf. Die IR-Schwingungsbanden bei $1083 - 732 \text{ cm}^{-1}$ werden durch C-O-Schwingungen der Carbonateinheiten verursacht [Mink 1984].

¹ Minkova et al. liefern keine Angaben darüber, ob der verwendete Hellyerit synthetisch hergestellt oder eine natürliche Mineralprobe verwendet wurde [Mink 1984].

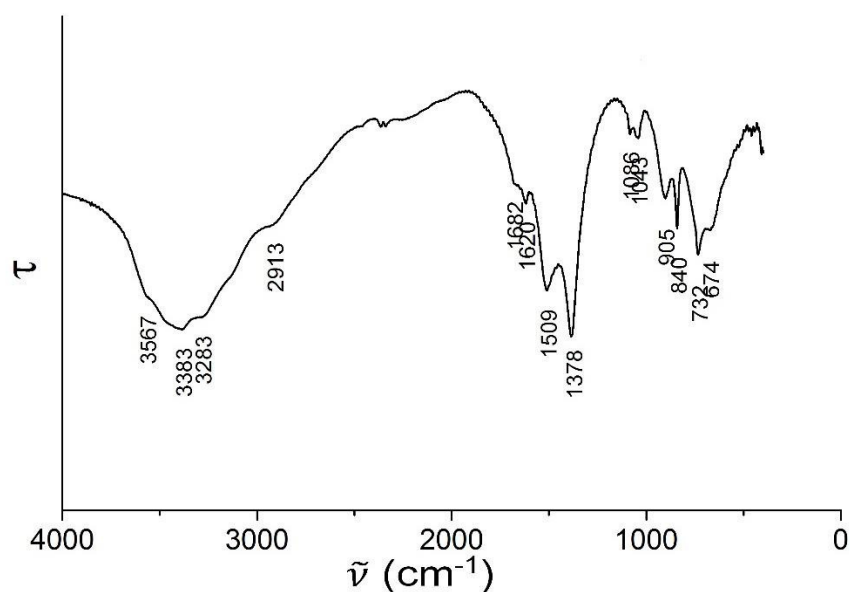


Abb. 3.16: FT-IR-Spektrum von synthetischem Hellyerit bei Raumtemperatur.

Die intensivste Bande im Ramanspektrum bei 1092 cm^{-1} lässt sich der symmetrischen Streckschwingung der Carbonateinheit zuordnen (Abb. 3.17). Des Weiteren verursachen die C-O-Schwingungen der Carbonateinheit die Banden bei 721 und 1397 cm^{-1} , während die Banden unterhalb von 450 cm^{-1} den Ni-O-Streck-, Beuge- und Gitterschwingungen zuzuordnen sind [Redd 2004; Rinc 2015].

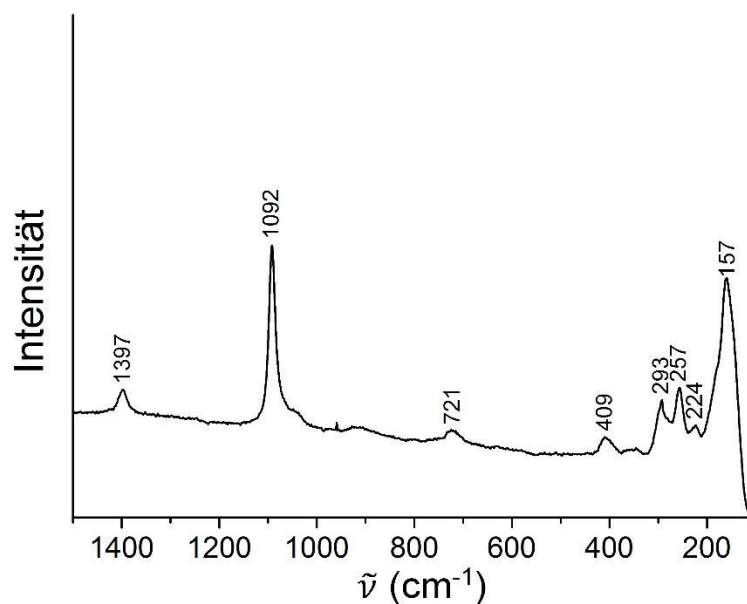


Abb. 3.17: Ramanspektrum von synthetischem Hellyerit bei Raumtemperatur (Spektrometer: innoRAM).

Das IR- und das Ramanspektrum von Hellyerit zeigen große Ähnlichkeiten zu anderen Nickelcarbonaten (Tabelle 3.6 und Tabelle 3.7).

Tabelle 3.6: Vergleich der Bandenpositionen in cm^{-1} von IR-Spektren verschiedener Nickelcarbonate.

Hellyerit (diese Arbeit)	Hellyerit [Mink 1984]	natürlicher Gaspeit [Redd 2004]	Nickel hydroxo- carbonat [Mink 1984]	$\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 3.5) [Rinc 2015]	Zuordnung (vgl. [Mink 1984])
3567 - 2913	3400	-	3400	3447	$\nu(\text{OH})_{\text{w}}$
1682, 1620	1630	-	1630	1875, 1546	$\delta(\text{HOH})_{\text{w}}$
1509, 1378	1400	1415	1400	1448, 1398	$\nu(\text{CO})$
1086, 1045	-	-	-	1109, 1060	$\nu(\text{CO})$
905, 840	840	879	833	915, 821	$\delta(\text{OCO})$
732	730	680	730	756	$\delta(\text{OCO})$
674	-	-	695	617	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
-	330	-	400	-	$\nu(\text{Ni-O})$

v Valenzschwingung, δ Deformationsschwingung, W WasserbandeTabelle 3.7: Vergleich der Bandenpositionen in cm^{-1} von Ramanspektren verschiedener Nickelcarbonate im Wellenzahlenbereich von 400 bis 1400 cm^{-1} .

Hellyerit (diese Arbeit)	natürlicher Gaspeit [Redd 2004]	natürlicher Nullaginit [Fros 2008]	natürlicher Zaratit [Fros 2008]	Zuordnung (vgl. [Fros 2008])
157, 224, 257, 293	-	144,253	145, 182, 239	$\delta(\text{ONiO})$, Gitterschwingungen
409	-	-	453	$\nu(\text{Ni-O})$
721	331	683	777	$\delta(\text{OCO})$
-	-	927	935	$\delta(\text{OH})$
1092	1088	1094	1072	$\nu(\text{CO})$
1397	1571	1430, 1546	1367	$\nu(\text{CO})$

v Valenzschwingung, δ Deformationsschwingung

Das UV/Vis-Spektrum von Hellyerit (Abb. 3.18) zeigt die für oktaedrisch koordinierte divalente Nickelionen typische Banden, wie sie auch bei anderen Nickelsalzen, wie Nullaginit, Zaratit [Redd 2010] und $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ [Rinc 2015] (Abb. 3.7) zu finden sind.

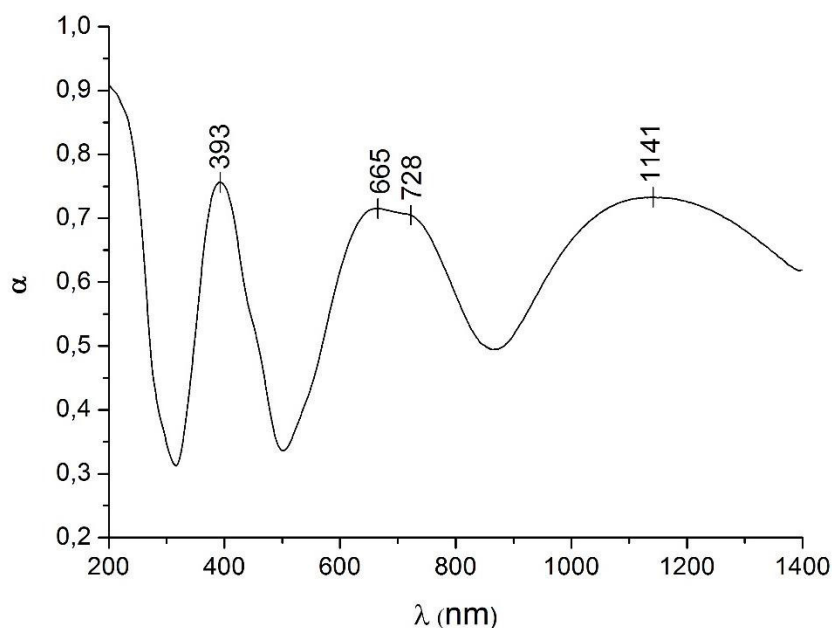


Abb. 3.18: UV-Vis-Spektrum von Hellyerit bei Raumtemperatur. Bandenzuordnung nach Reddy et al. [Redd 2010]: 393 nm – ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$, 665 nm – ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$, 728 nm – ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^1E_g({}^1D)$, 1141 nm – ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$.

3.3.3 Kristallstruktur

Die Kristallstrukturverfeinerung ergab mit der Raumgruppe $P2/m$ die beste Anpassung an das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm. Damit wurde durch die Kristallstrukturlösung der Hydratwassergehalt von 5,5 bestätigt (siehe Anhang A1.2).

In der Kristallstruktur von Hellyerit bilden isolierte Paare von kantenverknüpften $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ -Oktaedern die Hauptstruktureinheiten (Abb. 3.19 – Abb. 3.21). Die Carbonateinheiten sind dabei monodentat an die kantenverknüpfenden O-Atome der NiO-Oktaeder gebunden. Senkrecht zur c-Achse sind die isolierten Hauptstruktureinheiten in einem kettenförmigen Muster angeordnet (Abb. 3.19). Die Carbonateinheiten sind senkrecht zur b-Achse alternierend gestapelt. Zwischen den $[\text{Ni}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_2$ -Einheiten befinden sich senkrecht zur c-Achse Schichten von nichtkoordinierenden Wassermolekülen (Abb. 3.19).

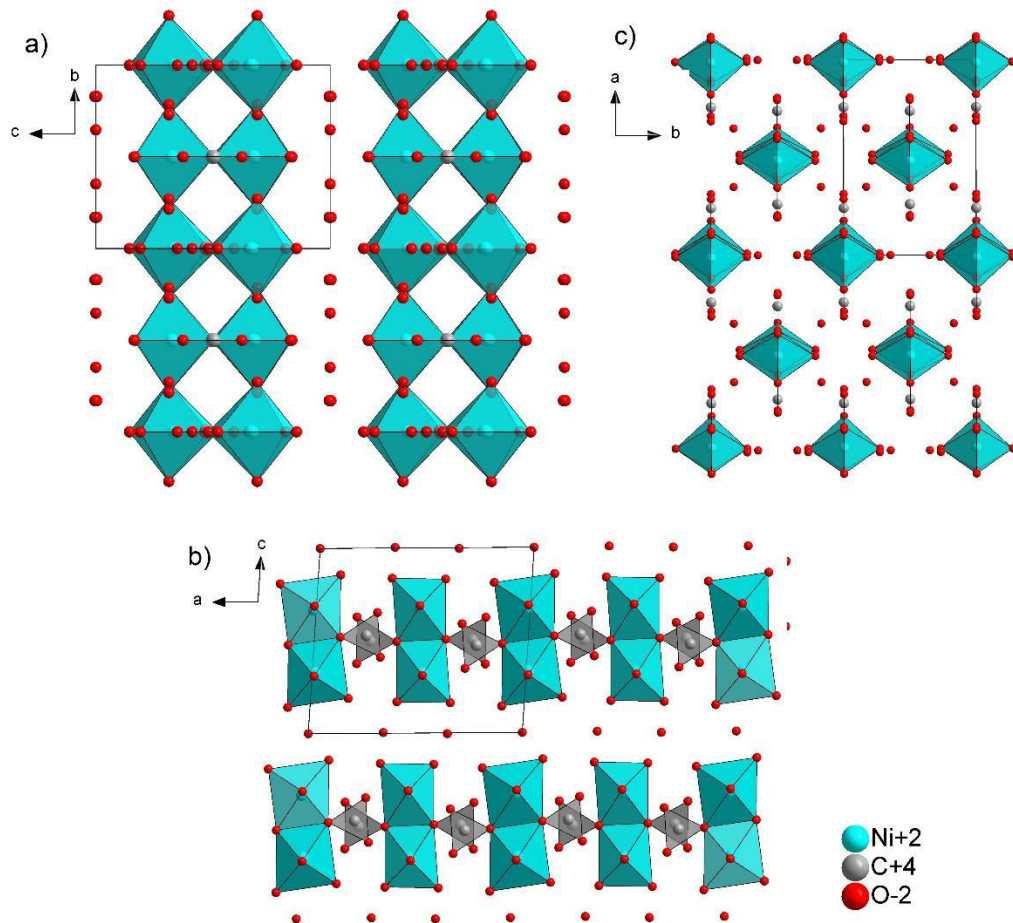


Abb. 3.19: Kristallstruktur von Hellyerit - a) Blickrichtung entlang der a-Achse, b) Blickrichtung entlang der b-Achse, c) Blickrichtung entlang der c-Achse.

Es war nicht möglich, die Wasserstoffpositionen in der Struktur mit der Röntgenpulverdiffraktometrie zu bestimmen. Die O-O-Abstände von 0,675 bis 0,794 Å zu benachbarten $[\text{Ni}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_2$ -Einheiten bzw. von 0,757 bis 3,071 Å zwischen den $[\text{Ni}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_2$ -Einheiten und freien H₂O-Molekülen weisen jedoch auf Wasserstoffbrückenbindungen hin, welche die Struktur stabilisieren (Abb. 3.20, Abb. 3.21).

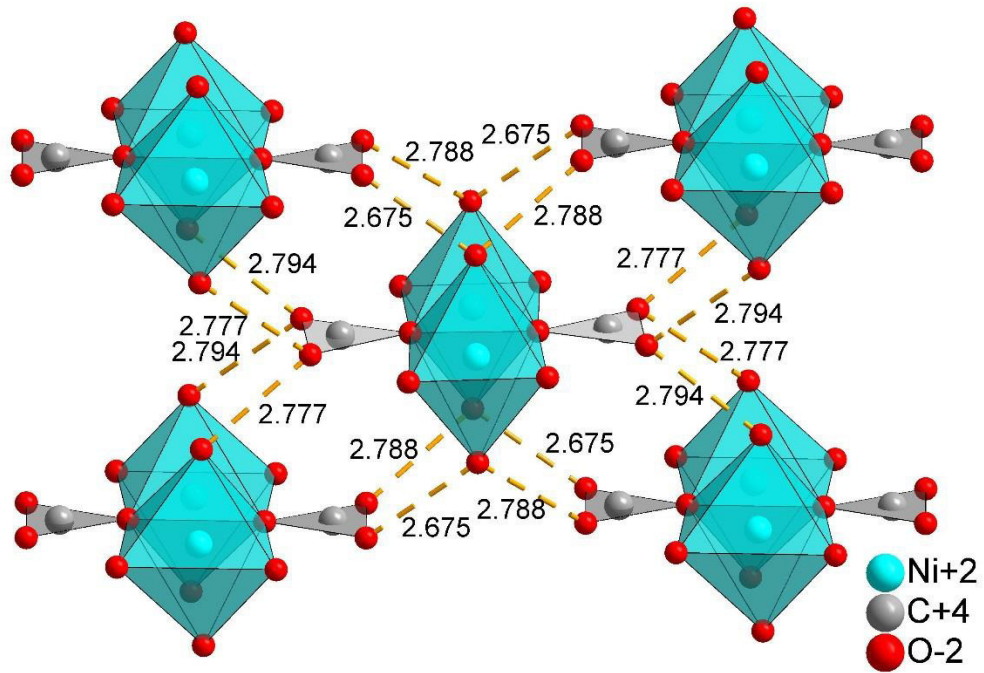


Abb. 3.20: Ausschnitt der Kristallstruktur von Hellyerit mit Wasserstoffbrückenbindungen (O-H...O-C) innerhalb einer Schicht.

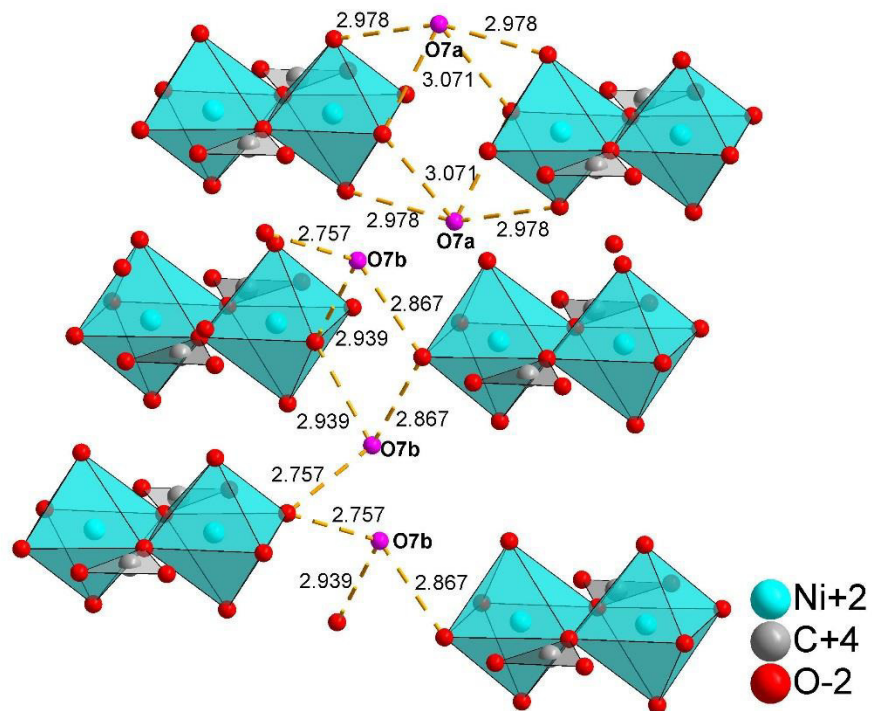


Abb. 3.21: Ausschnitt der Kristallstruktur von Hellyerit mit Wasserstoffbrückenbindungen (O...H-O-H) zwischen den Schichten. Die pink dargestellten O-Atome (O7a und O7b) gehören zu den nicht-kordinierenden Wassermolekülen.

Ein Vergleich mit Kristallstrukturen anderer bisher bekannter zweiwertiger Metallcarbonat-Hydrate $\text{MCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) zeigt nur zum $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eine strukturelle Verwandtschaft. Letzteres wurde erst in dieser Arbeit aufgefunden (Kapitel 5.3.2). $\text{NiCO}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Ikait ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)² sind die einzigen neutralen Carbonate höherwertiger Kationen mit einem Wassergehalt von $n > 5$.

3.4 Fazit

Die in der Literatur als Nickelhydrogencarbonat beschriebene Phase wurde durch zwei verschiedene hydrothermale Synthesemethoden dargestellt. Die Charakterisierung des Produktes mittels Thermo-, Elementar- und Kristallstrukturanalyse ergab jedoch, dass es sich dabei um ein basisches Nickelcarbonat-Hydrat handelt. Mit der Lösung der Kristallstruktur von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ aus Röntgenpulverdaten ist damit die erste Kristallstruktur basischer Nickelcarbonate bekannt. Diese besteht aus Käfigen, welche durch kantenverknüpfte NiO-Oktaeder und Carbonateinheiten gebildet werden. In den Käfiglücken befindet sich zeolithisches Wasser. Dieses sowie das käfigartige Strukturmotiv und die hochsymmetrische kubische Raumgruppe sind für basische Metallcarbonate bisher einzigartig. Die Strukturlösung und die Abwesenheit von Hydrogencarbonationen wurden durch spektroskopische Untersuchungen untermauert.

Weiterhin ist es gelungen die Zusammensetzung und die Kristallstruktur von Hellyerit, dem einzigen bekannten neutralen Nickelcarbonat-Hydrat, zu klären. Dieses bei 0°C aus Nickelchlorid und Natriumcarbonat synthetisierte Salz weist eine monokline Kristallstruktur auf, in welcher isolierte Paare von kantenverknüpften NiO-Oktaedern und nicht koordinierende Wassermoleküle die Grundbausteine darstellen. Aus der Kristallstrukturanalyse aus Röntgenpulverdaten sowie durch thermogravimetrische Untersuchungen, die Elementaranalyse und die titrimetrische Bestimmung von Nickel konnte die stöchiometrische Zusammensetzung von $\text{NiCO}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ eindeutig belegt werden. In Langzeitversuchen wurde gezeigt, dass Hellyerit bereits bei 25°C nicht stabil ist, sondern sich nach einigen Monaten in eine amorphe Phase umwandelt. Bei höheren Temperaturen verläuft diese Umwandlung bereits innerhalb weniger Stunden.

² $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ weist einen ähnlichen Wassergehalt wie Hellyerit auf, jedoch wird hier das Kation von sechs Wassermolekülen und einer bidentat gebundenen Carbonateinheit umgeben [Hess 1983; Lenn 2004].

4 Hydrogencarbonate von Lanthanoiden

4.1 Gadoliniumhydrogencarbonat

4.1.1 Literaturhinweise und Kristallstruktur von $[\text{Gd}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Den ersten Hinweis auf Gadoliniumhydrogencarbonat findet man bei Vrátný und Meloche [Vrát 1959]. Demnach wurde Gd_2O_3 in Perchlorsäure gelöst und mit Na_2CO_3 -Lösung titriert und somit $\text{Gd}(\text{HCO}_3)_3$ erhalten.

Die Struktur von $[\text{Gd}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ wurde von Furmanova et al. [Furm 1981] veröffentlicht. Zur Synthese der Kristalle ist nur angegeben, dass eine wässrige Lösung, welche gelöstes Gadoliniumformiat enthält, langsam eingedampft wurde. Die Bildung einer hydrogencarbonathaltigen Phase scheint jedoch unwahrscheinlich, weil Gadoliniumformiat schwer löslich ist [Furm 1981] und bei der Eindampfung der Lösung somit auskristallisieren sollte.

In Tabelle 4.1 sind die von Furmanova et al. angegebenen Strukturparameter für $[\text{Gd}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ aufgelistet [Furm 1981]. Es gibt keine weitere Kristallstruktur mit dem gleichen Strukturtyp [FIZ 2015]. Die Kristallstruktur ist in Abb. 4.1 dargestellt. Jedes Gadolinium(III)-Ion wird von zehn Sauerstoffatomen koordiniert. Die einzelnen Polyeder sind nicht miteinander verknüpft. Es wurden keine Wasserstoffpositionen und keine anisotropen Temperaturparameter bestimmt. Weiterhin ist anzumerken, dass der Messbereich nicht angegeben wurde und auch keine hkl-Datei zur Verfügung steht.

Tabelle 4.1: Strukturparameter von $[\text{Gd}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ nach Furmanova et al. [Furm 1981].

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/a$ (14)
Zellparameter	$a = 6,877 \pm 0,001 \text{ \AA}$
	$b = 9,575 \pm 0,002 \text{ \AA}$
	$c = 18,871 \pm 0,002 \text{ \AA}$
	$\gamma = 102,61 \pm 0,02^\circ$
Z	4
R-Wert	0,117

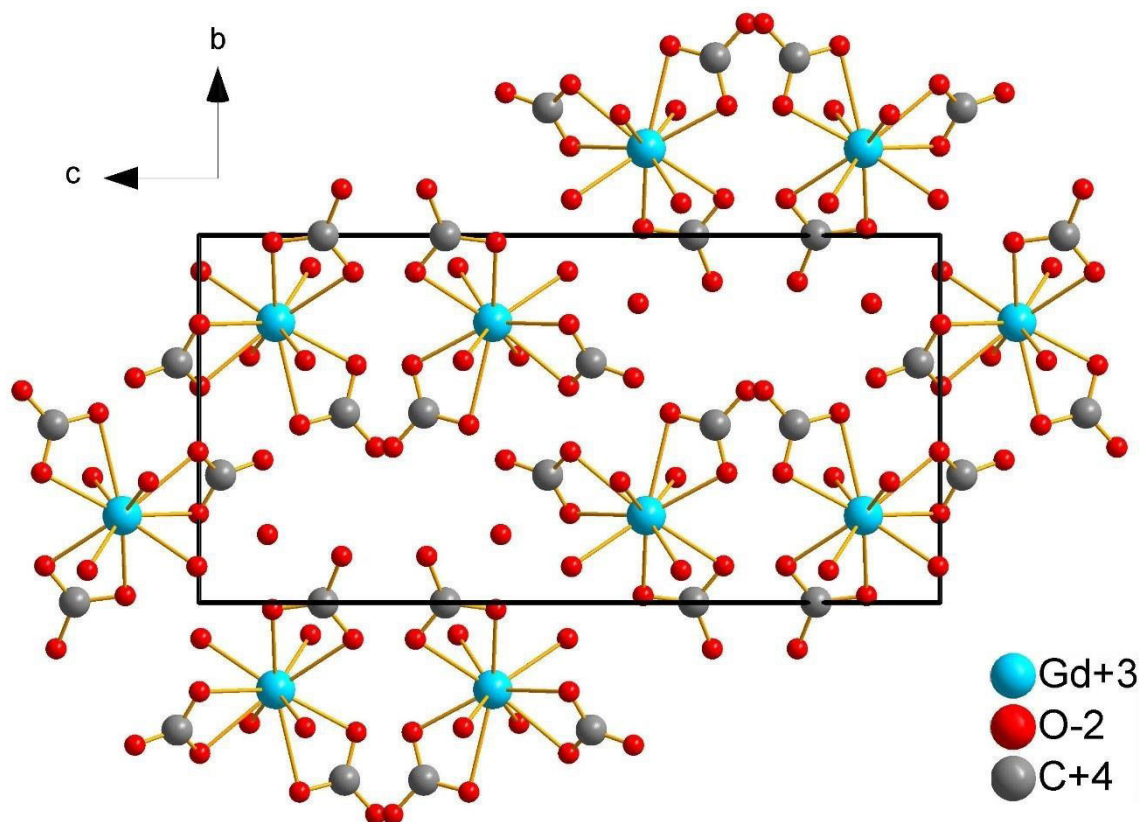


Abb. 4.1: Kristallstruktur von $[Gd(HCO_3)_3(H_2O)_4] \cdot H_2O$ nach Furmanova et al. [Furm 1981].

4.1.2 Versuche zur Darstellung von Gadoliniumhydrogencarbonat

Basierend auf den Angaben von Vrátný und Meloche [Vrát 1959] wurde einer sauren Gadoliniumchloridlösung (0,5 g Gd_2O_3 in 18 mL 3 molarer HCl gelöst) eine Natriumcarbonatlösung (27,236 g Na_2CO_3 in 35 mL H_2O gelöst) langsam zugetropft. Zunächst ließ sich eine Gasentwicklung beobachten. Bei weiterer Zugabe entstand ein weißer Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und mittels XRPD analysiert. Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt die Bildung eines Gemisches aus $Gd_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ und $Gd_2O_2CO_3$ (Abb. 4.2). $Gd(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ kristallisiert wie $Ho(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ in der Tengerit-Struktur [Sung 1983].

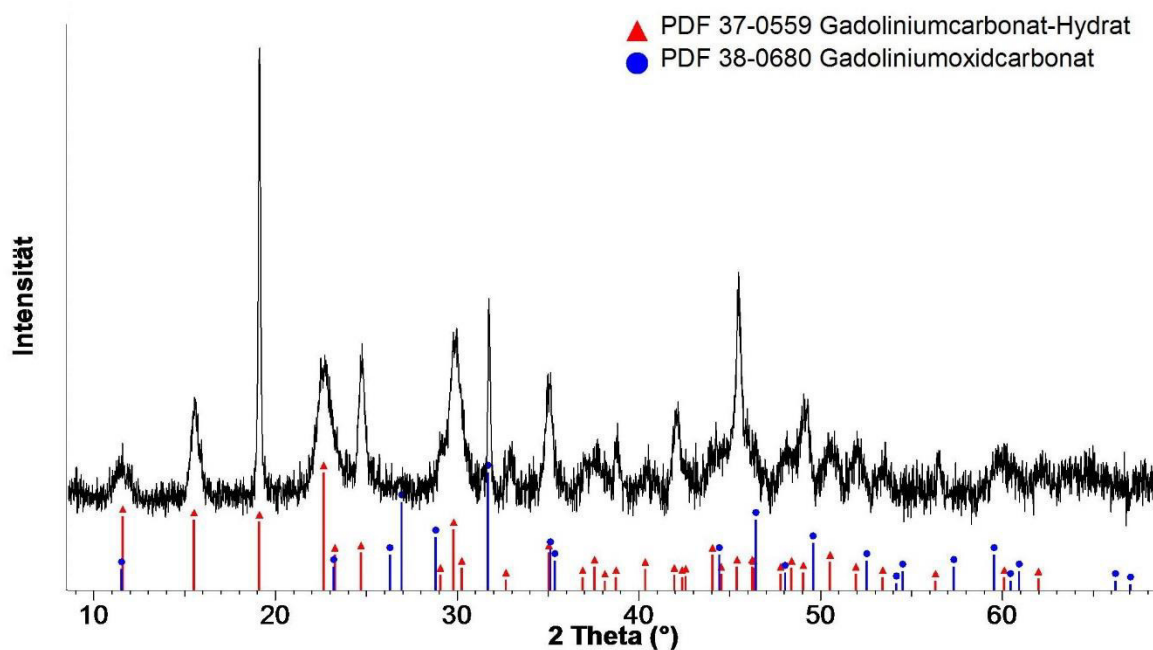


Abb. 4.2: Röntgenpulverdiffraktogramm des Gemisches $Gd_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ (PDF 37-0559) und $Gd_2O_2CO_3$ (PDF 38-0680) bei Raumtemperatur.

Um die Synthesevorschrift von Furmanova et al. [Furm 1981] nachzuvollziehen, wurden 0,803 g Gd_2O_3 mit 10 mL Ameisensäure versetzt. Es entstand eine sehr feine, nicht filtrierbare Suspension. Zu der Suspension wurden ca. 100 mL Wasser zugefügt, sodass eine klare Lösung entstand. Diese Lösung wurde bei 30 bis 40°C sehr langsam innerhalb von 4,5 Wochen eingeeengt. Der feste Rückstand wurde mittels XRPD charakterisiert.

Das Röntgenpulverdiffratogramm des festen Rückstandes zeigt, dass $Gd(HCOO)_3$ entstanden ist (Abb. 4.3). Eine Zersetzung des Formiations zum Hydrogencarbonat fand nicht statt. Damit ist die Angabe von Furmanova et al. [Furm 1981] zur Bildung von $Gd(HCO_3)_3 \cdot 5H_2O$ nicht nachvollziehbar.

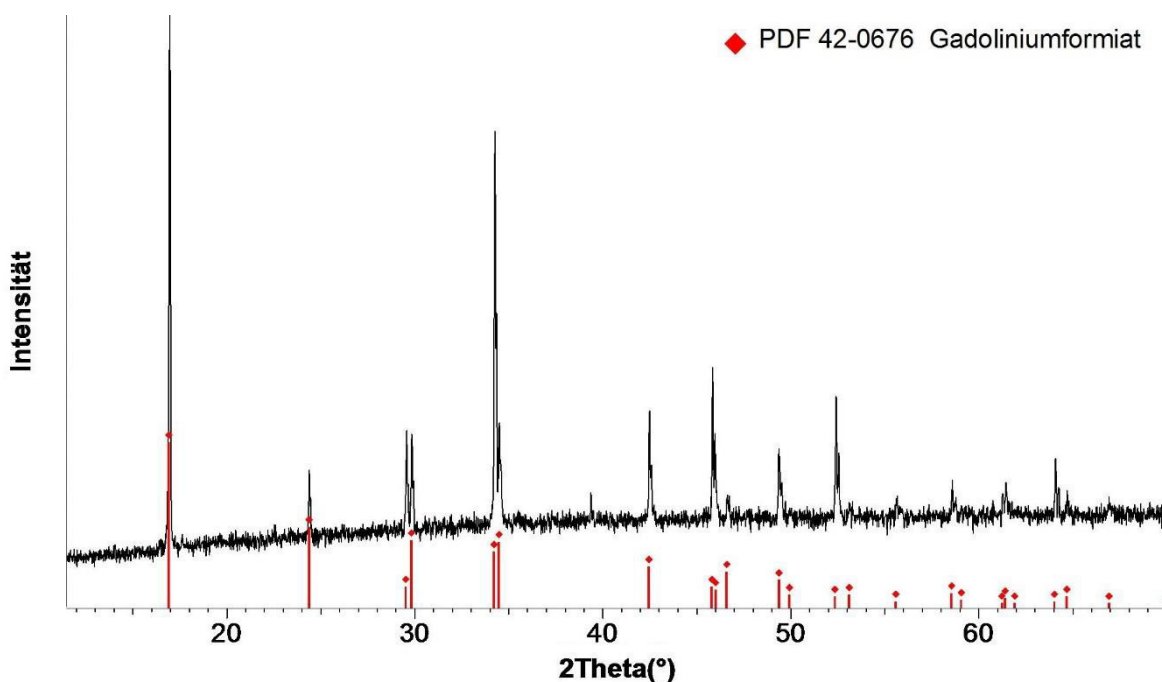


Abb. 4.3: Röntgenpulverdiffraktogramm von Gadoliniumformiat bei Raumtemperatur.

4.2 Holmiumhydrogencarbonat und isostrukturelle Lanthanoidnitrat-Hydrate

4.2.1 Hinweise aus der Literatur

Die Struktur von $[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde von Rohrbaugh und Jacobson [Rohr 1974] veröffentlicht. In dem Artikel werden zwei Synthesemethoden angegeben, wobei beide eine Zugabe von HCl zu einer HoCl_3 -Lösung, welche entweder mit einer Na_2CO_3 -Lösung oder einer Zuckerlösung versetzt wurde, und ein Erhitzen der Lösung bis zum Abdampfen des H_2O -HCl-Azeotrops bei 108,6°C beinhalten [Rohr 1974]. Aufgrund dieser beiden Schritte ist keine Bildung von einem Hydrogencarbonat zu erwarten, denn die starke Säure (HCl) sollte die schwächere (HCO_3^-) verdrängen und CO_2 dabei freigesetzt werden. Das Erhitzen führt weiterhin zur Aufkonzentrierung der Salzsäure. Außerdem sind andere bekannte Hydrogencarbonate bei höheren Temperaturen nicht stabil, sondern zersetzen sich unter Abgabe von CO_2 [Duva 1963].

4.2.2 Versuche zur Darstellung von Holmiumhydrogencarbonat

Aus den Angaben von Rohrbaugh und Jacobson [Rohr 1974] wurde versucht, die Darstellung von $[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nachzuvollziehen.

- a) **Mit Saccharoselösung:** 1,999 g Ho_2O_3 wurden in 22,688 g einer 7,34 molaren HCl gelöst und mit einer Zuckerlösung (36,234 g Saccharose in 37 g Wasser) versetzt. Diese Lösung wurde

langsam bis zum Sieden erhitzt und das HCl-Wasser-Azeotrop abdestilliert. Es wurde ein schwarzer Rückstand erhalten. Die Bildung gelber Kristalle wurde zu keinem Zeitpunkt des Versuchs beobachtet.

- b) **Mit Na_2CO_3 :** 0,605 g Ho_2O_3 wurden in 40 mL einer 3 molaren HCl gelöst und diese Lösung auf ca. 10 mL eingeeengt. Diese Lösung wurde mit 0,4 g Na_2CO_3 versetzt. Es bildete sich sofort ein flockiger hellgelber Niederschlag. In die Suspension wurde für 28 h CO_2 eingeleitet, um zu testen, ob sich durch solche milderen sauren Bedingungen das Hydrogencarbonat bildet. Anschließend wurde der Niederschlag abfiltriert und mittels XRPD analysiert.
- Der Feststoff wurde anschließend in 3 molarer HCl unter Gasentwicklung gelöst. Schließlich wurde die Lösung bei 40 – 60°C eingedampft. Aufgrund der oben beschriebenen Überlegungen, wurde hier auf höhere Temperaturen bis zum Siedepunkt, wie bei Rohrbaugh und Jacobson [Rohr 1974] angegeben, verzichtet. Der gelbe Feststoffrückstand wurde wiederum mittels XRPD charakterisiert.

Die Versuche führten zu folgenden Ergebnissen:

- a) Es wurde zu keinem Zeitpunkt des Versuchs die Bildung von gelben Kristallen beobachtet, wie sie bei Rohrbaugh und Jacobson [Rohr 1974] beschrieben ist. Der schwarze Rückstand nach der Destillation bestand aus elementarem Kohlenstoff und Holmiumchlorid.
- b) Im ersten Schritt wurde $\text{Ho}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ hergestellt. Das Reflexmuster des Pulverdiffraktogramms passt exakt zur Referenz von Tengerit-(Y) (PDF 81-1536) (Abb. 4.4) [Miya 1993; Waki 1972; Song 2007]. Demnach hat das Einleiten von CO_2 nicht zu einer Umwandlung des Carbonats zu Hydrogencarbonat geführt. Nach der Zugabe von HCl und dem Einengen der Lösung wurde $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als hellgelber Feststoff erhalten, welches mittels XRPD identifiziert wurde (Abb. 4.5). Somit konnte auch mit dieser Synthesemethode kein Holmiumhydrogencarbonat hergestellt werden.

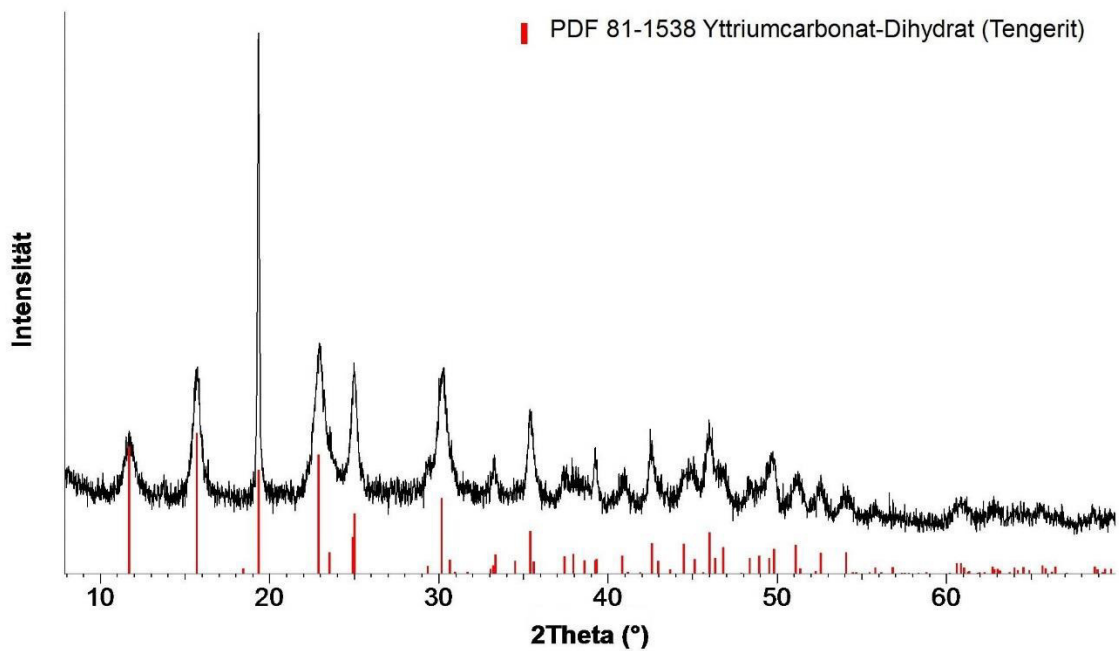


Abb. 4.4: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Ho}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Das Reflexmuster passt zur Referenz von $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Tengerit-(Y)), welches im selben Strukturtyp kristallisiert [Miya 1993; Waki 1972; Song 2007].

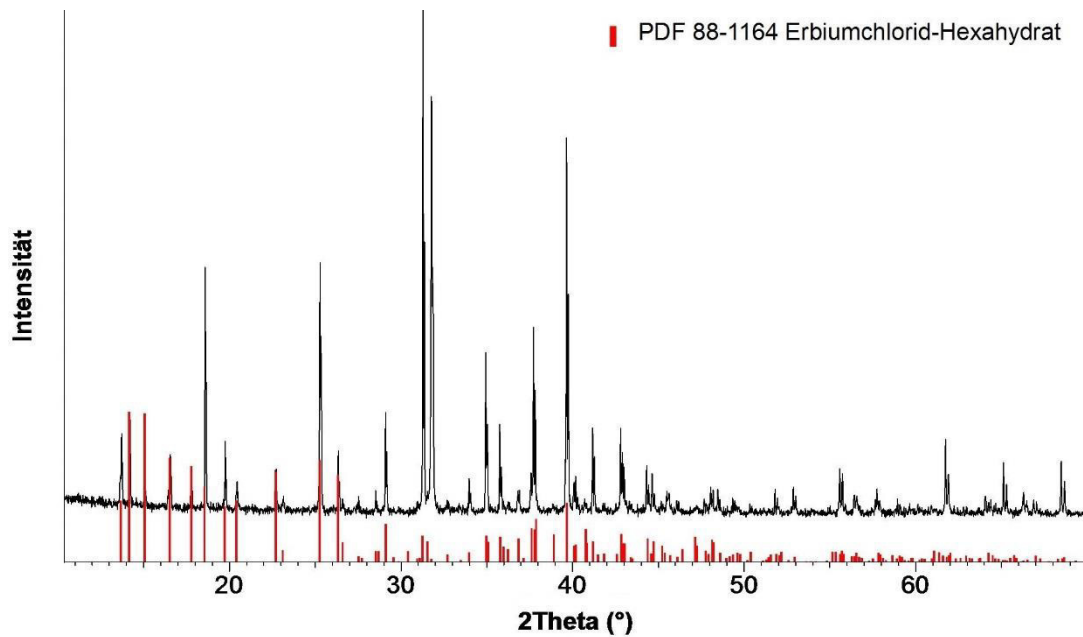


Abb. 4.5: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Das Reflexmuster passt zur Referenz von $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, welches den gleichen Strukturtyp wie $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aufweist [Grae 1966; FIZ 2015].

4.2.3 Die Kristallstruktur von $[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ weist nach Rohrbaugh und Jacobson [Rohr 1974] eine triklin Kristallstruktur auf (Tabelle 4.2), in welcher die Holmiumionen von zehn Sauerstoffatomen koordiniert werden. Diese Polyeder enthalten jeweils drei Hydrogencarbonateinheiten. Untereinander gibt es keine Verknüpfung dieser Polyeder. Weiterhin liegen pro Formeleinheit zwei Wassermoleküle ungebunden zwischen den Polyedern vor (Abb. 4.6).

Tabelle 4.2: Strukturparameter von $[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Rohr 1974].

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (2)
Zellparameter	$a = 9,18 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 11,59 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 6,73 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $\alpha = 88,87(6)^\circ$, $\beta = 112,45(8)^\circ$, $\gamma = 71,54(6)^\circ$
Z	2
R-Wert	0,039

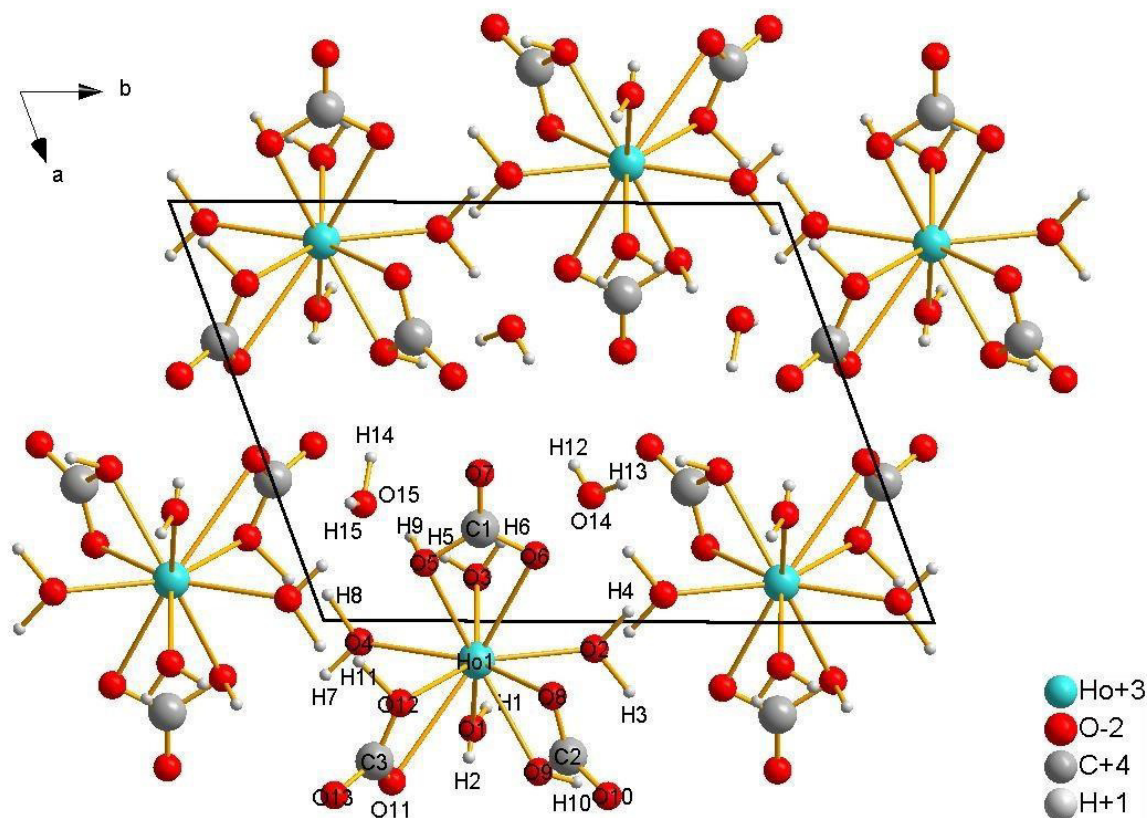


Abb. 4.6: Struktur von $[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nach Rohrbaugh und Jacobson [Rohr 1974].

Bei der Betrachtung der Struktur (Abb. 4.6) und bei der Überprüfung mit checkCIF [Inte 2016b] fallen folgende Probleme auf:

- Die H-Positionen sind nicht korrekt (Tabelle 4.3).
- Die Elementarzelle sollte nach den Vorgaben von Niggli reduziert sein, d.h. die Achsenlängen sind in aufsteigender Reihenfolge geordnet und alle Winkel sind $\leq 90^\circ$ oder $\geq 90^\circ$. Dies wurde hier nicht beachtet (Fehlermeldung bei checkCif: Level C) [Inte 2016b].

Tabelle 4.3: Probleme mit H-Positionen in der Struktur von $[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Rohr 1974; Inte 2016b].

Atome	Auffälligkeit in der Kristallstruktur	Level der Fehlermeldung laut checkCIF [Inte 2016b]
O2 – H3	Sehr langer Bindungsabstand von 1,2 Å	A
O12 – H11	Sehr langer Bindungsabstand von 1,2 Å	A
H8 – H11	Sehr kurzer Abstand von 0,8 Å	A
O1 – H2	Sehr kurzer Bindungsabstand von 0,6 Å	B
O15 – H15	Sehr kurzer Bindungsabstand von 0,6 Å	B
O4 – H8	Sehr langer Bindungsabstand von 1,1 Å	B
H3 – H12	Sehr kurzer Abstand von 2,00 Å	B
H10	Kein Akzeptor zur Ausbildung einer H-Brücke vorhanden	B
O14 – H12	Sehr kurzer Bindungsabstand von 0,7 Å	C
O1 – H1	Sehr langer Bindungsabstand von 1,06 Å	C
O2 – H4	Sehr langer Bindungsabstand von 1,04 Å	C
O5 – H9	Sehr langer Bindungsabstand von 1,03 Å	C

Es wurde weiterhin versucht, die Kristallstruktur aus den von Rohrbaugh und Jacobson gemessenen Reflexen, welche in der Supporting Information der Veröffentlichung [Rohr 1974] tabelliert sind, selbst zu bestimmen. Dazu wurde eine hkl-Datei erstellt und die Struktur mit dem Programm SHELXL2014/7 verfeinert. Prinzipiell erhält man die gleiche Kristallstruktur, wie sie von Rohrbaugh und Jacobson publiziert wurde. Jedoch zeigten sich signifikante Probleme bei der Verfeinerung:

- Der Extinktionskoeffizient wird mit jedem Verfeinerungsschritt größer: er erreicht Werte über 100. Der Normalwert für den Extinktionskoeffizient liegt bei 0,01. Dies deutet auf einen Datensatzfehler hin.

- Durch den kleinen Messbereich bis 45° ist der R-Wert mit 0,06 stets sehr gut. Dies ändert sich auch nicht, wenn statt Holmium ein anderes Metallion und/oder statt Kohlenstoff Stickstoff als enthaltene Elemente vorgeben werden. Da von Rohrbaugh und Jacobson [Rohr 1974] keine weiteren Analysen zur Klärung der chemischen Zusammensetzung unternommen wurden, kann damit nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass es sich bei der Probe um $[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ handelte.
- Die Wasserstoffpositionen sind aus dem gegebenen Datensatz nicht bestimmbar.

Die $[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristallstruktur ist in der ICSD [FIZ 2015] (Coll. Code 6181) hinterlegt. Hier lässt sich entnehmen, dass dieses isostrukturell zu $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist. Diese strukturelle Ähnlichkeit der Hydrogencarbonate des Holmiums und des Gadoliniums wurde außerdem schon von Wickleder festgestellt [Wick 2002]. Tatsächlich stimmt das berechnete Pulverdiffraktogramm von $[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit dem Reflexmuster von $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PDF 80-1332) überein (Abb. 4.7). Es sind viele weitere Lanthanoidnitrat-Hexahydrate (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y) bekannt, welche alle in dem Strukturtyp von $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallisieren [FIZ 2015]. Das Holmiumhydrogencarbonat ist hingegen das einzig bekannte Salz, welches keine Nitrationen enthält und dennoch diesen Strukturtyp aufweist [FIZ 2015]. Nun muss beachtet werden, dass die Versuchsvorschriften nicht nachzuvollziehen sind und in der Kristallstrukturanalyse besonders in Gegenwart von sehr schweren Elementen, wie Holmium, die Unterscheidung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff schwierig ist. Deshalb sollte überprüft werden, ob es auch ein Holmiumnitrat-Hexahydrat mit diesem Strukturtyp gibt.

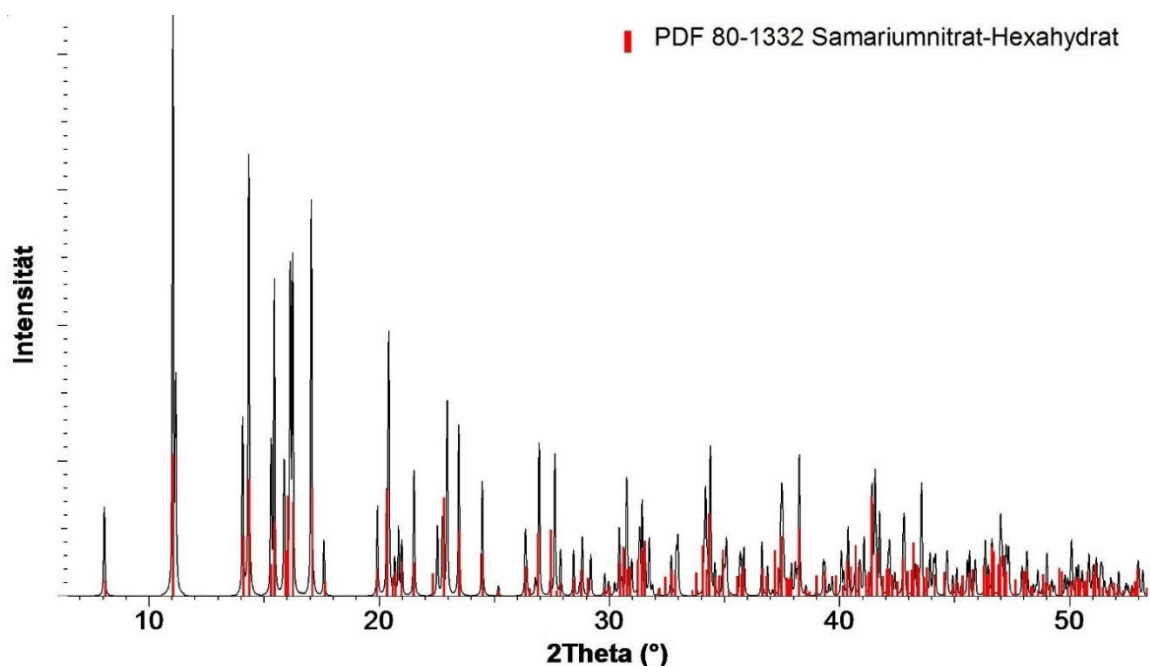


Abb. 4.7: Vergleich des aus Einkristallstrukturdaten berechneten Röntgenpulverdiffraktogramms von $[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Rohr 1974] mit $\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 80-1332) [Grae 1966; FIZ 2015].

4.2.4 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Die Struktur von Holmiumnitrat-Hexahydrat ist bisher nicht bekannt [Wick 2002; FIZ 2015]. In der Literatur wird nur die Bildung des Pentahydrats beschrieben [Maix 2012]. Hierfür liegt ein indiziertes Pulverdiffraktogramm vor [Maix 2012], die Kristallstruktur wurde jedoch erst im Rahmen dieser Arbeit gelöst [Rinc 2017]. Holmiumnitrat-Pentahydrat kristallisiert laut Maixner und Bartůňek [Maix 2012] im Strukturtyp von Yttriumnitrat-Pentahydrat. In eigenen Untersuchungen wurde Holmiumnitrat-Hydrat durch Umsetzung von 0,5 g Holmium(III)-oxid mit 2 mL konzentrierter Salpetersäure und anschließender Einengung der Lösung über KOH bei Raumtemperatur hergestellt. Abb. 4.8 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm der eigenen Probe im Vergleich zur Referenz von Maixner und Bartůňek [Maix 2012].

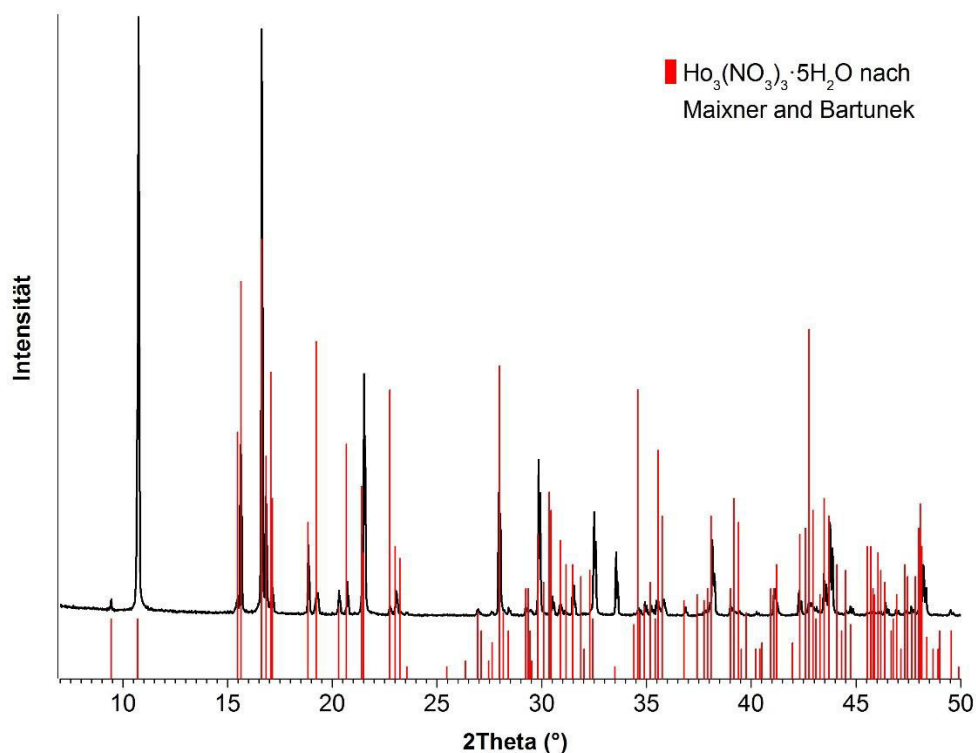


Abb. 4.8: Röntgenpulverdiffraktogramm von selbst synthetisiertem Holmiumnitrat-Pentahydrat im Vergleich zur Referenz von Maixner und Bartůněk [Maix 2012].

Durch die Thermoanalyse und die Einkristallstrukturanalyse wurde das Vorliegen von fünf Wassermolekülen pro Formeleinheit bestätigt (Abb. 4.9). Demnach entsteht bei Raumtemperatur $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und nicht das Hexahydrat. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Marsh [Marsh 1941]. Die Thermoanalyse zeigt einen Masseverlust von 56,8%, was zu dem theoretischen Masseverlust von 57,1% für das Pentahydrat passt. Während des Zersetzungsprozesses werden Wasser und verschiedene nitrose Gase freigesetzt [Balb 2000].

Die ermittelten Strukturdaten sind in Tabelle 4.4 im Vergleich zu den Angaben von Maixner und Bartůněk [Maix 2012] angegeben. Weiterhin wurde die Kristallstruktur bereits veröffentlicht [Rinc 2017].

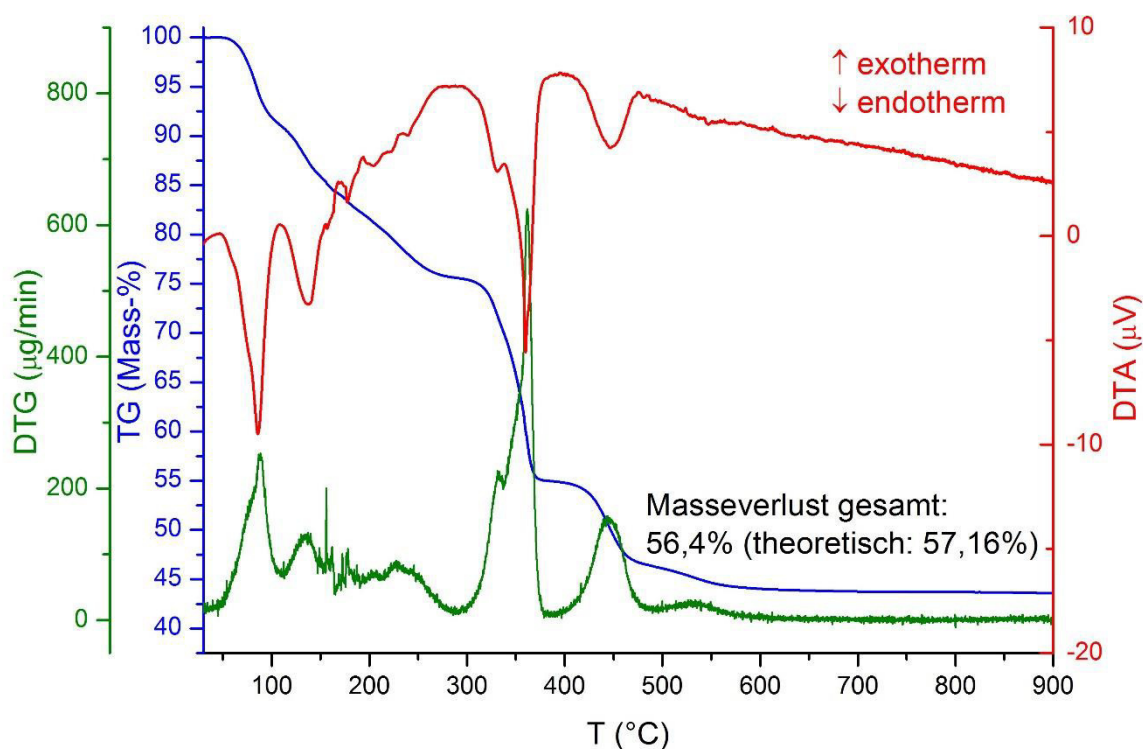


Abb. 4.9: TG/DTA-Analyse von $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Heizrate: 5 K/min, N_2 -Strom).

Tabelle 4.4: Vergleich der Strukturdaten von $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nach Maixner und Bartůňek mit eigenen Daten.

Maixner, Bartůňek [Maix 2012]		eigene Daten
Methode	XRPD	Einkristalldiffraktometrie
	Indizierung mit DICVOL04	Strukturverfeinerung mit SHELXL-97
Raumgruppe	$P \bar{1} (2)$	$P \bar{1} (2)$
Kristallsystem	triklin	triklin
Zellparameter	$a = 6,642(8) \text{ \AA}$, $b = 9,55(2) \text{ \AA}$, $c = 10,56(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 63,672(1)^\circ$, $\beta = 84,622(2)^\circ$, $\gamma = 76,085(2)^\circ$	$a = 6,5680(14) \text{ \AA}$, $b = 9,503(2) \text{ \AA}$, $c = 10,462(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 63,739(14)^\circ$, $\beta = 84,443(16)^\circ$, $\gamma = 76,000(16)^\circ$
Zellvolumen	$V = 582,74 \text{ \AA}^3$	$V = 568,16(20) \text{ \AA}^3$
Z	2	2

In Abb. 4.10 ist die ermittelte Kristallstruktur dargestellt. $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ besteht aus isolierten $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Einheiten. Dabei sind alle Nitrateinheiten bidentat an das zehnfach koordinierte Holmium(III)-Ion gebunden. Das fünfte Wassermolekül liegt zwischen den Polyedern als

Kristallwasser vor. $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert isotyp zu allen anderen bekannten Lanthanoidnitrat-Pentahydraten (Eu^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+}) und einigen weiteren Nitrat-Pentahydraten (Fe^{3+} , Y^{3+} , Bi^{3+}) [Wick 2002; FIZ 2015]. Isolierte $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Einheiten sind außerdem in allen bekannten Lanthanoidnitrat-Hexahydrat-Strukturen zu finden (La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}) [Wick 2002; FIZ 2015]. Von fast allen Lanthanoidnitraten sind Penta- und Hexahydrate bekannt [Siek 1983; Kirg 1972]. Trotz einiger widersprüchlicher Literaturangaben scheint es dennoch eine Tendenz zu geben, nach welcher schwere Lanthanoid(III)-Ionen bei Standardbedingungen bevorzugt Pentahydrate bilden [Siek 1983; Kirg 1972; Mars 1941], was zum Erhalt der $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle bei Raumtemperatur passt.

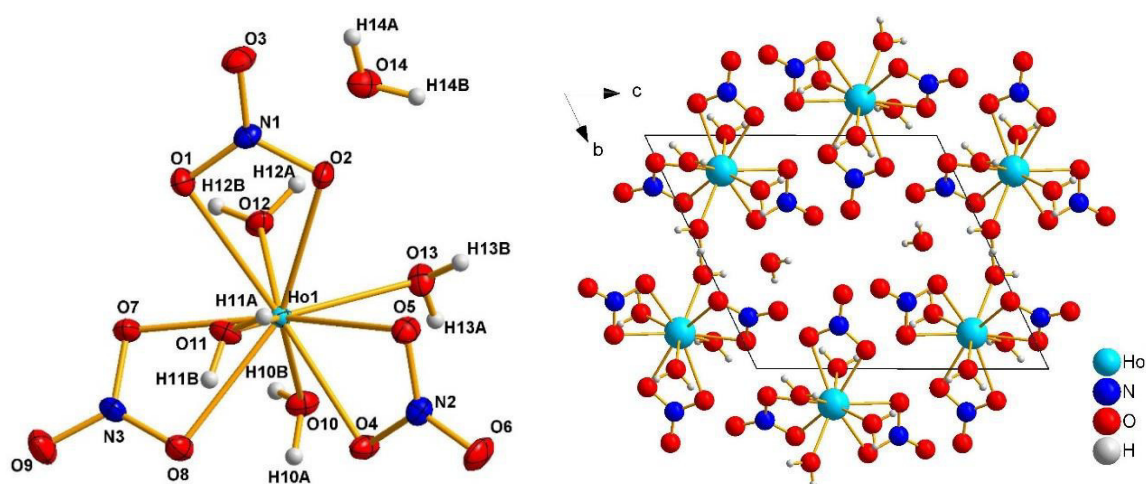


Abb. 4.10: Kristallstruktur von $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nach eigener Strukturbestimmung. Links: Asymmetrische Einheit, Rechts: Kristallstruktur mit Blickrichtung entlang der a -Achse.

4.3 Fazit

Es konnte weder die Synthese $[\text{Gd}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ von noch $[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ experimentell nachvollzogen werden.

Bei der Umsetzung von Gadoliniumchloridlösung mit Natriumcarbonatlösung entsteht ein Gemisch aus $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Die Einengung einer Gadoliniumformiatlösung führt nur zur Kristallisation von $\text{Gd}(\text{HCOO})_3$. Die Kristallstruktur von $[\text{Gd}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ erscheint plausibel, allerdings gibt Furmanova et al. [Furm 1981] keine Messdaten bzw. Informationen über den Messbereich an. Auch die Wasserstoffpositionen wurden nicht bestimmt.

Bei der Umsetzung einer Holmiumchloridlösung mit Natriumcarbonat und anschließender CO_2 -Einleitung bildet sich feinkristallines $\text{Ho}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, welches die gleiche Kristallstruktur wie

Tengerit aufweist. $[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist das einzige bekannte Salz ohne Nitrationen, welches isostrukturell zu $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert. Das bei Raumtemperatur synthetisierte Nitrat des Holmiums liegt jedoch als Pentahydrat vor. Dessen Kristallstruktur wurde mittels Einkristalldiffraktometrie bestimmt. Es wurde gezeigt, dass die publizierte Kristallstruktur von $[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u.a. aufgrund des geringen Messbereichs sowie des ungewöhnlichen Anstiegs des Extinktionskoeffizienten bei der Strukturverfeinerung aus den Rohdaten nicht korrekt ist. Auch hier sind die Wasserstoffpositionen nicht bestimmbar.

Damit wurde die Existenz von $[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Gd}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ widerlegt.

5 Magnesiumcarbonate und -hydrogencarbonate

5.1 Kenntnisstand der Literatur

5.1.1 Überblick über bekannte Magnesiumcarbonate

Im System $\text{MgO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ gibt es neben dem wasserfreien Magnesit, MgCO_3 , eine Vielzahl weiterer wasserhaltiger Carbonate. Dabei unterscheidet man zwischen neutralen und basischen Magnesiumcarbonaten. Abb. 5.1 zeigt die bekannten Phasen im System $\text{MgO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. Nur Brucit und Magnesit sind thermodynamisch stabil, wobei die Bildung von Magnesit kinetisch bedingt bei Raumtemperatur nicht stattfindet [Hänc 2008]. Es gibt jedoch einige über sehr lange Zeiten metastabile Phasen, wie Hydromagnesit, Artinit und Nesquehonit, deren Umwandlungsprozesse stark kinetisch gehemmt sind [Hänc 2008]. Die Magnesiumcarbonate lassen sich in drei Gruppen unterteilen [Jauf 2015]:

- **$\text{MgCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Gruppe ($n = 1, 2, 3, 5$):** Der Lansfordit, $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ist bei tiefen Temperaturen darstellbar und wandelt sich nach Literaturangaben ab ca. 10°C in Nesquehonit, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, um [Gloß 1937; Taka 1927; Hill 1982; Ming 1985]. Das Trihydrat kann im Bereich zwischen $10 - 52^\circ\text{C}$ hergestellt werden, bei höheren Temperaturen zersetzt es sich unter CO_2 -Abgabe zu Hydromagnesit [Davi 1973; Zhan 2006; Hopk 2012]. Barringtonit, $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und andere niedere Hydrate $\text{MgCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 3$) bilden sich durch Entwässern von Nesquehonit unter verschiedenen Bedingungen [Hopk 2012]. Diese Phasen wandeln sich jedoch sehr schnell zu Nesquehonit oder Hydromagnesit um [Hopk 2012].
- **$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 5, 6, 8, 11$):** Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe ist der Hydromagnesit, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die Angaben in der Literatur über die korrekte Zusammensetzung variieren. Teilweise wird das Tetrahydrat als leichter Hydromagnesit und das Pentahydrat als schwerer Hydrogmagnesit bezeichnet [Hopk 2012]. Weitere seltenere aber ebenfalls natürlich vorkommende Minerale dieser Gruppe sind der Dypingit, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, und der Giorgiosit, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [Hopk 2012]. Protohydromagnesit, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, kommt nicht als natürliches Mineral vor [Hopk 2012].
- **$\text{Mg}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0,5 \text{ und } 3$):** Zu dieser Gruppe gehören der Pokrovskit, $\text{Mg}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, [Perc 2006] und der Artinit, $\text{Mg}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [Hopk 2012].

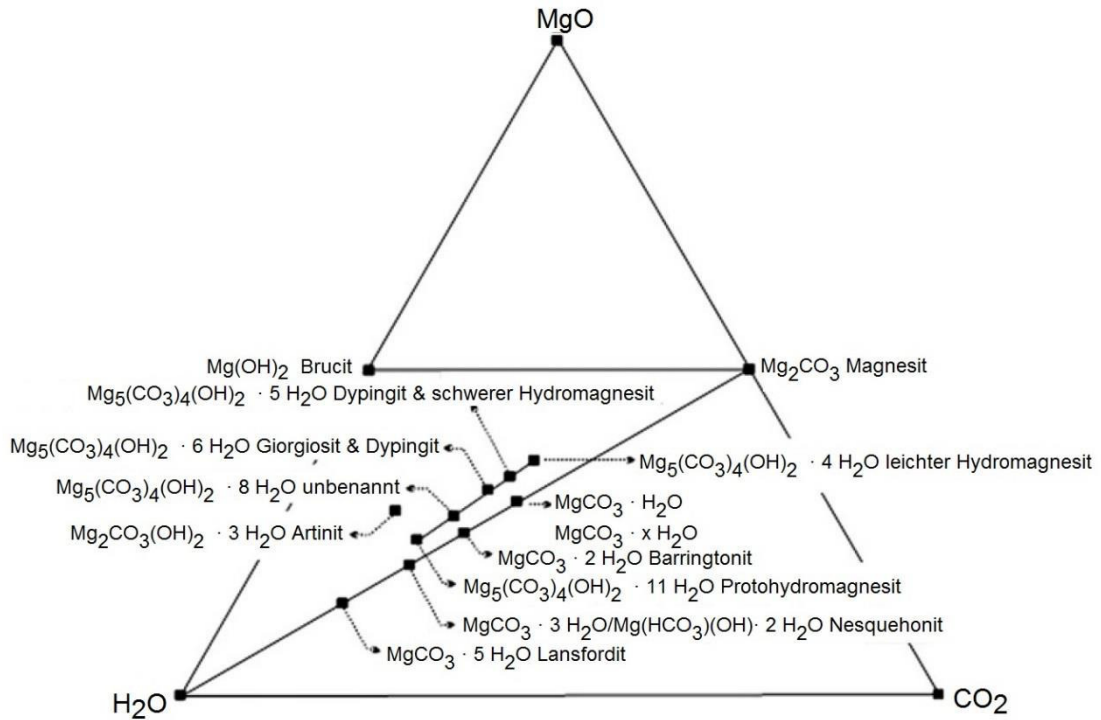


Abb. 5.1: Phasen im System $MgO - CO_2 - H_2O$ nach Hopkinson et al. [Hopk 2012].

5.1.2 Nesquehonit

Im Rahmen dieser Arbeit sind besonders die neutralen Magnesiumcarbonat-Hydrate, welche bei Temperaturen von 0°C bis Raumtemperatur existent sind, von Interesse. Deshalb wird im Folgenden auf $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ und $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ im Detail eingegangen.

Nesquehonit, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, bildet sich bei Raumtemperatur und Normaldruck [Hänc 2008]. Die Kristallstruktur von Nesquehonit ist in Abb. 5.2 dargestellt. Sie besteht aus Ketten eckenverknüpfter MgO_6 -Oktaeder, wobei an jedem Oktaeder an zwei Ecken und einer Kante Carbonateinheiten gebunden sind, welche die Oktaeder entlang der Kette zusätzlich verbinden [Gies 2000]. Jeweils zwei Wassermoleküle sind an den Oktaederspitzen senkrecht zur Kettenrichtung gebunden. Das dritte Wassermolekül bildet Wasserstoffbrücken zu den koordinierenden Wassermolekülen und stellt so eine Verknüpfung zwischen den Ketten her.

Der Nesquehonit ist das einzige Magnesiumcarbonat, welches in der Literatur auch als basisches Hydrogencarbonat mit der Summenformel $Mg(HCO_3)(OH) \cdot 2H_2O$ diskutiert wird [Fros 2011b; Jauf 2015]. Auf die Existenz von Hydroxid- und Hydrogencarbonationen in der Struktur wurde durch Analysen mittels IR- und Ramanspektroskopie geschlossen [Hale 2008; Fros 2011b; Jauf 2015]. Andere Autoren, welche Nesquehonit ebenfalls mittels Raman- und IR-Spektroskopie untersuchten

[Whit 2014; Klop 2003] und eine Einkristallstrukturanalyse mittels Röntgenstrahlung durchführten [Gies 2000], gehen ausschließlich von Carbonateinheiten aus. Es wird deshalb vermutet, dass es zwei strukturelle Isomere, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, von Nesquehonit gibt [Hale 2008; Jauf 2015] oder dass ein schneller Protonenaustausch zwischen dem Wassermolekül und der Carbonateinheit stattfindet, welcher zur Beobachtung von Carbonat- und Hydrogencarbonat- bzw. Hydroxideinheiten führt [Fros 2011b].

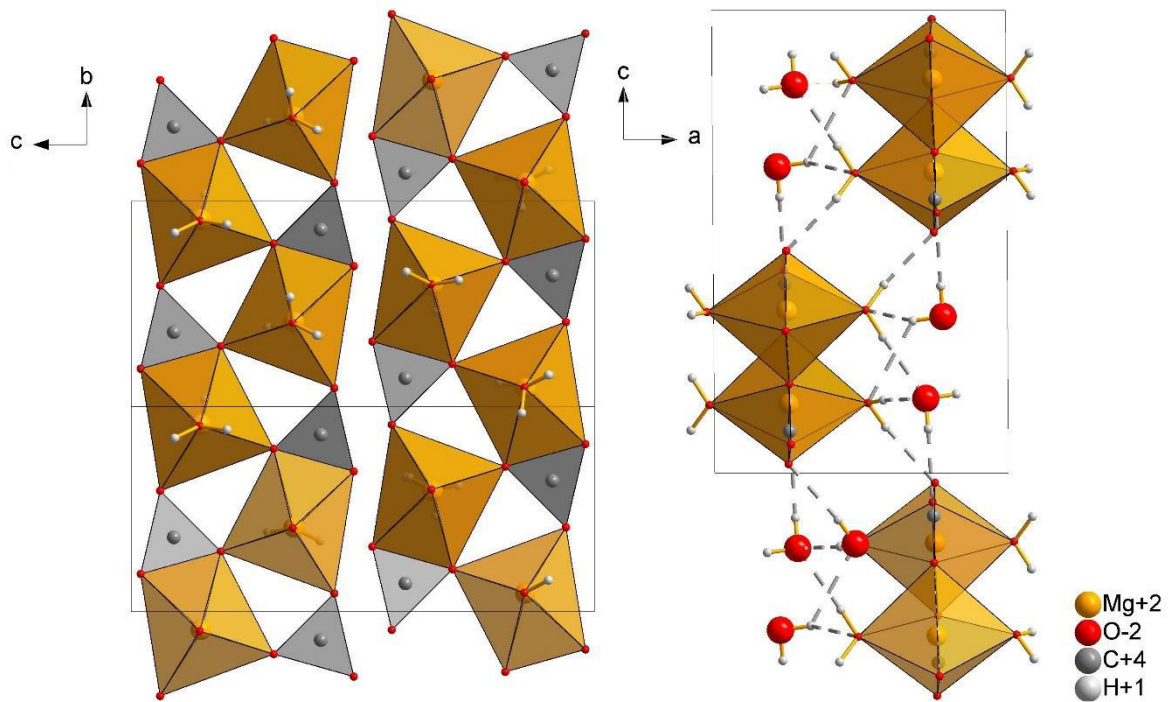


Abb. 5.2: Kristallstruktur von Nesquehonit [Gies 2000]. Links: Kettenbildung von MgO_6 -Oktaedern und Carbonateinheiten (Wassermoleküle zwischen den Ketten wurden weggelassen.), Rechts: Blickrichtung entlang der b-Achse (Wasserstoffbrückenbindungen sind grau gestrichelt gekennzeichnet.)

Bei Normaldruck, unter Ausschluss von CO_2 , ist Nesquehonit in reinem Wasser sehr schwer löslich ($m = 0,009612 \text{ mol/kg}(\text{H}_2\text{O})$ bei 25°C [Dong 2008]). Unter erhöhtem CO_2 -Druck steigt die Löslichkeit jedoch signifikant an, da gelöste Hydrogencarbonationen gebildet werden. Mit steigender Temperatur sinkt die Löslichkeit von Nesquehonit in Wasser (Abb. 5.3).

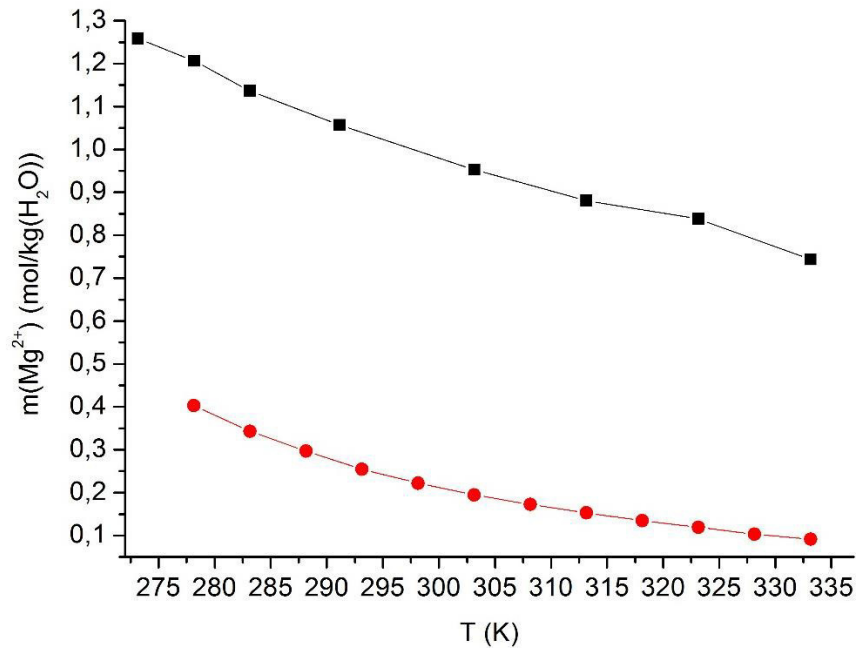


Abb. 5.3: Löslichkeit von Nesquehonit in Abhängigkeit der Temperatur. ● Löslichkeit bei $p(\text{CO}_2) = 1$ bar nach Haehnel, ■ Löslichkeit bei $p(\text{CO}_2) = 34$ bar nach Haehnel [Haeh 1924c; Viss 2012a].

5.1.3 Lansfordit

Der Lansfordit, $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, bildet sich bei niedrigen Temperaturen und wandelt sich bei Raumtemperatur in Nesquehonit um. Über die Umwandlungstemperatur und -geschwindigkeit gibt es in der Literatur widersprüchliche Angaben. Während einige Forschergruppen eine Umwandlungstemperatur von 10 bis 15°C angeben [Taka 1927; Gloß 1937; Yana 1961; Hill 1982; Lang 1965; Ming 1985], wurde von anderen die Stabilität bei Raumtemperatur sowohl bei synthetischen als auch natürlichen Proben über mehrere Monate beobachtet [Liu 1990; Nest 2017].

Für Lansfordit werden verschiedene Synthesemöglichkeiten beschrieben. Zum Erhalt von großen prismatischen Kristallen wurde CO_2 durch eine MgO -Suspension geleitet und anschließend die Kristallisation aus der abfiltrierten Lösung bei niedriger Temperatur durchgeführt [Liu 1990]. Bei Liu et al. fehlen jedoch Angaben zum genauen CO_2 -Druck und Temperaturregime sowie zur Magnesiumkonzentration in der Lösung und der Kristallisationsdauer. Diese Faktoren sind nach den Angaben von Ming und Franklin allerdings von Bedeutung, um die Bildung von Nesquehonit auch bei niedriger Temperatur zu vermeiden [Ming 1985]. Berechnete Löslichkeitskurven auf Grundlage der Datenbasis nach Königsberger et al. [Köni 1999] bzw. der Originaldaten nach Takahashi und Hokoku [Taka 1927] zeigen außerdem, dass die Löslichkeit von Lansfordit stark von der Temperatur

und dem CO_2 -Druck abhängig ist (Abb. 5.4, Abb. 5.5). Je niedriger der CO_2 -Druck ist, desto näher liegen die Löslichkeitskurven von Lansfordit und Nesquehonit beieinander (Abb. 5.5).

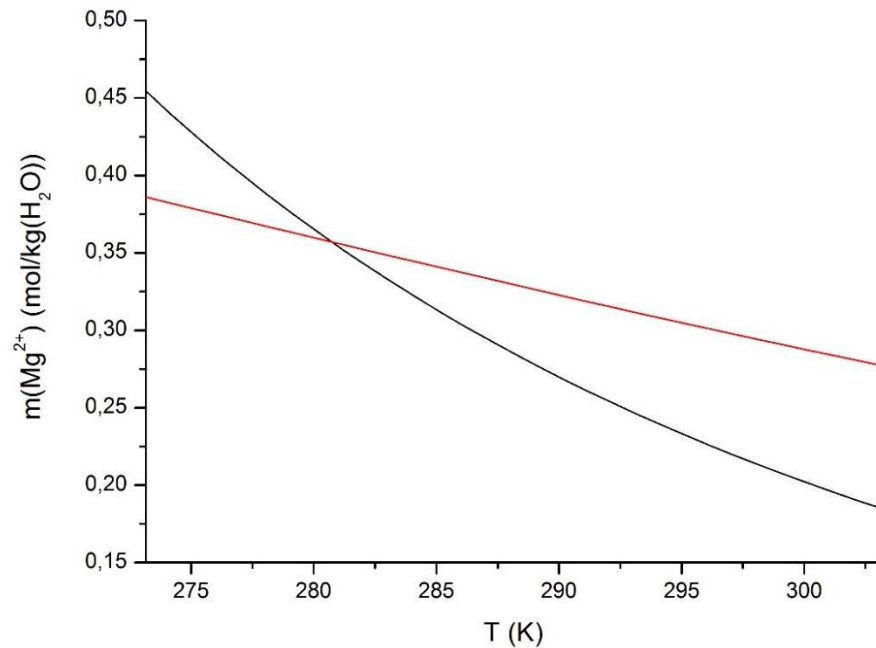


Abb. 5.4: Löslichkeit von Lansfordit und Nesquehonit in Abhängigkeit der Temperatur berechnet auf Grundlage der Daten nach Königsberger et al. [Köni 1999] ($p_{\text{gesamt}} = 5 \text{ bar}$, $f(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$). Rote Linie: Löslichkeitskurve von Nesquehonit, Schwarze Linie: Löslichkeitskurve von Lansfordit.

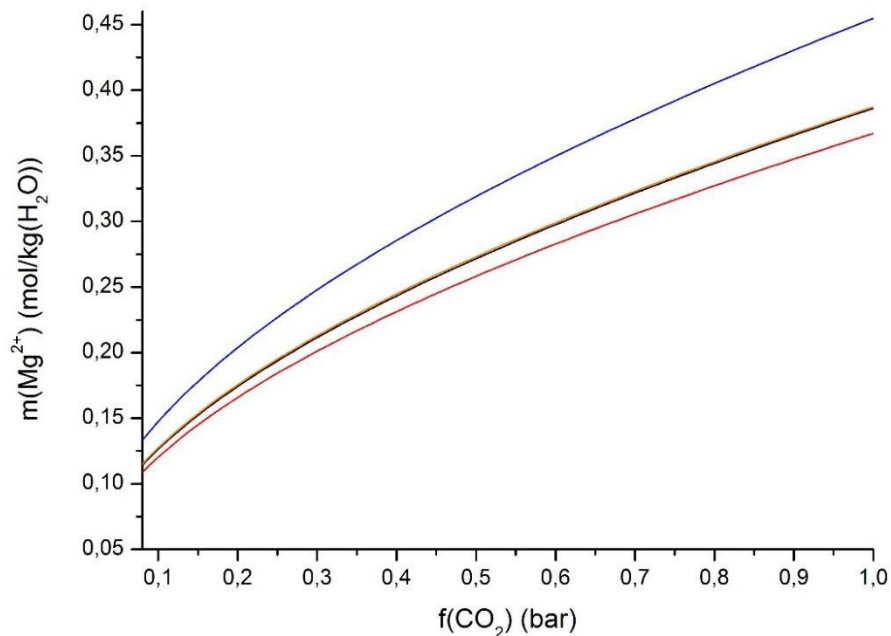


Abb. 5.5: Löslichkeit von Lansfordit und Nesquehonit in Abhängigkeit der Fugazität von CO_2 . Berechnet auf Grundlage der Daten nach Königsberger et al. [Köni 1999] ($p_{\text{gesamt}} = 5 \text{ bar}$). Blaue Linie: Löslichkeitskurve von Nesquehonit bei 0°C , Schwarze Linie: Löslichkeitskurve von Lansfordit bei 0°C , Orange Linie (liegt auf schwarzer Linie): Löslichkeitskurve von Nesquehonit bei 5°C , Rote Linie: Löslichkeitskurve von Lansfordit bei 5°C .

Die Kristallstruktur von Lansfordit wurde sowohl aus der synthetischen als auch aus der natürlichen Probe aus Einkristalldaten gelöst [Liu 1990; Nest 2017]. MgO-Oktader bilden die Grundbausteine der Struktur (Abb. 5.6). Es gibt zwei kristallographisch unterscheidbare Magnesiumionen, wobei Mg(1) von sechs Wassermolekülen, Mg(2) hingegen von vier Wassermolekülen und zwei monodentat gebundenen Carbonateinheiten in trans-Stellung koordiniert wird. Die Mg(1)- und Mg(2)-Oktaeder sind entlang der c-Achse alternierend angeordnet. Die Stabilität der Struktur wird ausschließlich durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Grundbausteinen erhalten (Abb. 5.6) [Liu 1990; Nest 2017].

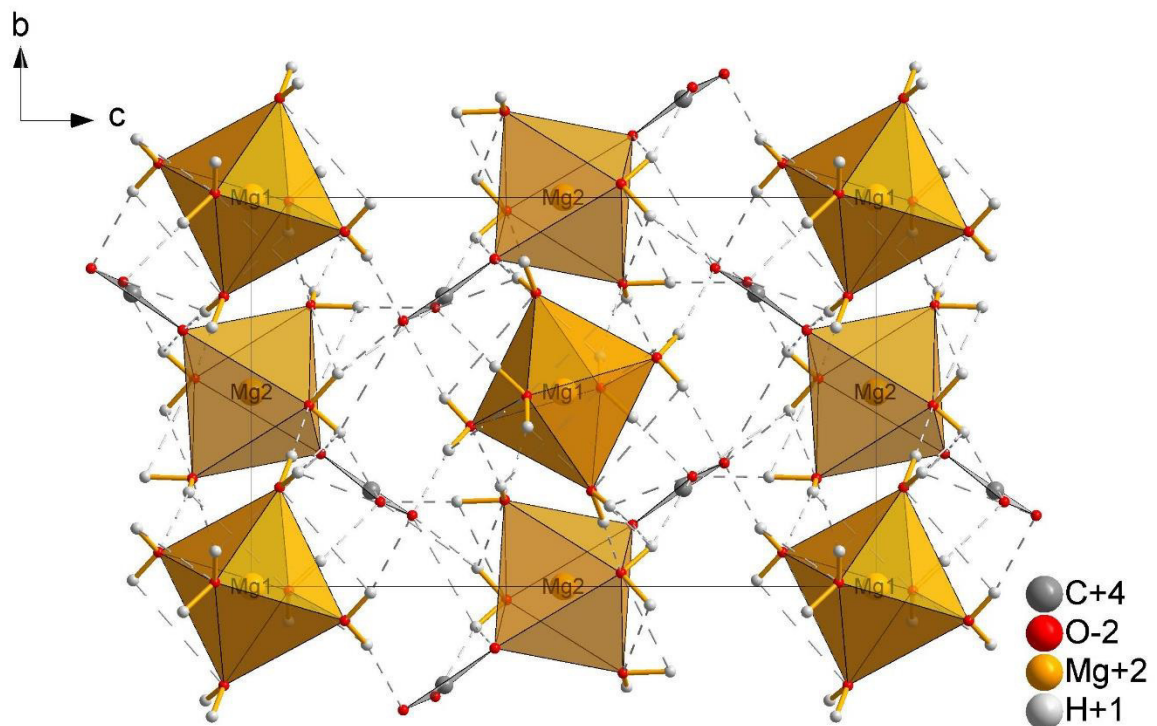


Abb. 5.6: Kristallstruktur von Lansfordit [Liu 1990]. Blickrichtung entlang der a-Achse. Wasserstoffbrückenbindungen sind grau gestrichelt dargestellt.

5.1.4 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$

Den ersten Hinweis auf die Existenz von festem Magnesiumhydrogencarbonat gibt Haehnel [Haeh 1924c]: Seine Untersuchungen zur Löslichkeit von Magnesiumcarbonat ergaben, dass diese bei 18°C bis 18 bar ansteigt und dann einen konstanten Wert annimmt. Beim Druckabbau zersetzte sich der Bodenkörper jedoch sehr schnell, sodass eine Analyse nicht möglich war. Der Versuch wurde bei -5°C wiederholt und für die Zusammensetzung des Bodenkörpers mittels chemischer Analyse ein Verhältnis von $\text{MgO}:\text{CO}_2 = 2,1:3$ gefunden. Damit wurde das Vorhandensein von Magnesiumhydrogencarbonat geschlossen.

Nach Ponizovskii und Stavrov [Poni 1963] lässt sich festes Magnesiumhydrogencarbonat herstellen, indem ein Autoklav (Abb. 5.7) mit CO_2 gespült und anschließend Nesquehonit und Wasser hinzugegeben werden. Diese Suspension wird für einige Tage bei 0°C und 18 bar im Autoklav gelagert [Poni 1960].

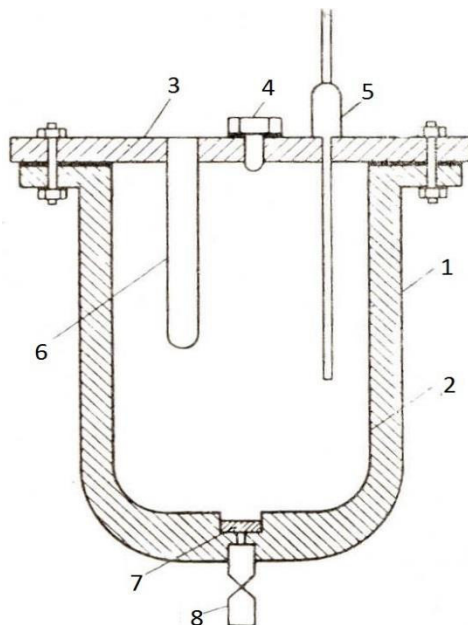


Abb. 5.7: Autoklav für $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Synthese nach Ponizovskii und Stavrov [Poni 1963]. 1 Edelstahlgefäß, 2 Kunststoffauskleidung, 3 Deckel, 4 Öffnung für Chemikalienzugabe, 5 CO_2 -Einleitungsrohr mit Rückschlagventil, 6 Thermometer, 7 Fritte, 8 Nadelventil.

Über das Nadelventil am Boden des Autoklavs wurde Lösung ab und an entnommen und deren Gehalte an Magnesium- und Hydrogencarbonationen bestimmt. Als keine Änderung der Ionengehalte in der Lösung mehr auftrat, wurde der Feststoff entnommen und dessen Zusammensetzung mittels der in Abb. 5.8 dargestellten Apparatur analysiert. Dazu wurde das Produkt aus dem Autoklav in eine Bariumhydroxidlösung gegeben, anschließend das Carbonat mittels Salzsäure wieder verdrängt, in weitere Bariumhydroxidlösungen eingeleitet und als Bariumcarbonat ausgefällt. In der ersten Bariumhydroxidlösung wurde der Magnesiumgehalt ermittelt. In den anderen Lösungen wurde mittels Säure-Base-Titration die Hydroxidionenkonzentration bestimmt und anschließend auf den Hydrogencarbonatgehalt in der Probe geschlossen.

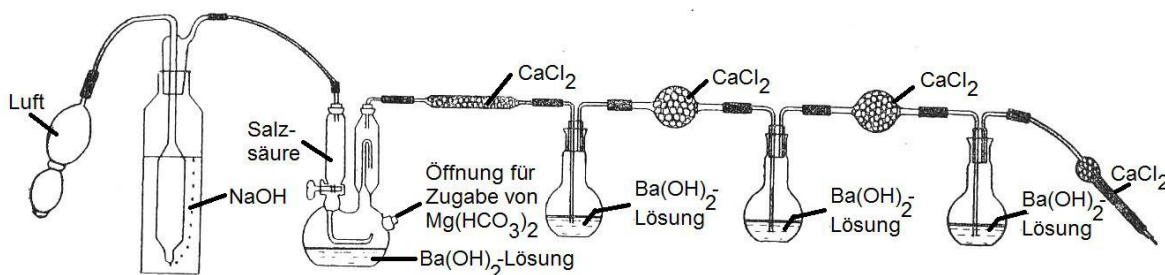


Abb. 5.8: Apparatur zur Bestimmung der Magnesium- und Hydrogencarbonatengehalte im Produkt nach Ponizovskii and Stavrov [Poni 1963].

Es wurde ein $\text{CO}_2\text{:MgO}$ -Verhältnis von 1,904 und damit die Summenformel $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ für das Produkt ermittelt. Weiterhin wurden Kristalle der Probe unter dem Mikroskop untersucht und einige optische Eigenschaften der prismatischen Kristalle angegeben, welche sich von den bisher bekannten Magnesiumcarbonaten unterscheiden [Poni 1963]. Es ist allerdings anzumerken, dass die Charakterisierung unter dem Mikroskop bei Raumtemperatur und unter Normaldruck stattgefunden hat [Poni 1963]. Dies widerspricht den Angaben von Haehnel [Haeh 1924c], nach welchem sich Magnesiumhydrogencarbonat bei diesen Bedingungen sofort zersetzt.

In beiden Literaturquellen zur Synthese von Magnesiumhydrogencarbonat [Poni 1963; Haeh 1924c] fehlen Angaben über:

- die eingesetzten Mengen an Nesquehonit und Wasser.
- die Realisierung der vollständigen Abtrennung der überstehenden Lösung vom Produkt. (Im Falle einer unvollständig abgetrennten Lösung würde das darin gelöste CO_2 mit bestimmt werden.)
- den Ausschluss der CO_2 -Clathrat-Bildung.

Aus diesen Gründen sollte die Darstellung von Magnesiumhydrogencarbonat nachvollzogen und das Produkt charakterisiert werden.

5.1.5 $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HCO}_3)_3]\text{Cl}$

Die von Dinnebier und Jansen [Dinn 2008] gefundene Verbindung $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HCO}_3)_3]\text{Cl}$ stellt das einzige bekannte hydrogencarbonathaltige Magnesiumsalz ohne weitere Kationen dar. Die Kristallstruktur wurde mithilfe der Rietfeldverfeinerung aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm ermittelt. Die trigonale Struktur weist die Raumgruppe $R\bar{3}c$ (167) auf und enthält sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die komplexen Kationen $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HCO}_3)_3]^+$ sind aus zwei $\text{Mg}(\text{OH})_3\text{O}_3$ -Oktaedern, welche durch drei Hydrogencarbonateinheiten miteinander verbunden sind, zusammengesetzt (Abb. 5.9). Diese dreifache Verbrückung ist einzigartig und wird bei keinem

anderen Magnesiumcarbonat beobachtet. Die Hydrogencarbonateinheiten sind an zwei Sauerstoffatomen mit den Magnesiumoktaedern verankert, wohingegen die OH-Gruppe in den Raum gerichtet ist. In der Struktur bilden sich alternierende Schichten der komplexen Kationen und der Chloridionen aus. Zusätzlich wird die Struktur durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen an den $\text{Mg}(\text{OH}_2)_3\text{O}_3$ -Oktaedern und zwei Sauerstoffatomen der Hydrogencarbonatgruppe der benachbarten Kationenkomplexe stabilisiert [Dinn 2008]. Die Positionen der Protonen konnten mithilfe der Rietfeld-Verfeinerung nicht bestimmt werden.

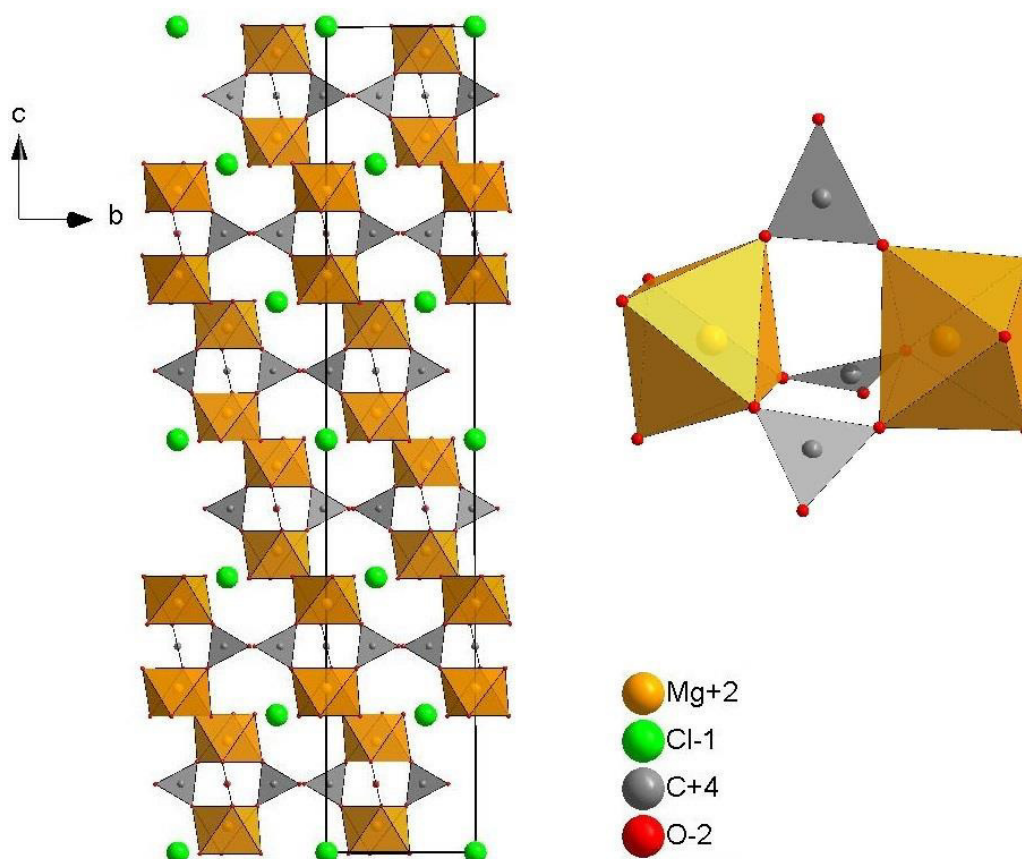


Abb. 5.9: Kristallstruktur von $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HCO}_3)_3]\text{Cl}$ nach Dinnebier und Jansen [Dinn 2008]. Links: Blickrichtung entlang der *a*-Achse, rechts: Darstellung des komplexen Kations $[\text{Mg}_2(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]^+$.

In früheren eigenen Arbeiten wurde bereits versucht $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HCO}_3)_3]\text{Cl}$ durch die Reaktion von flüssigem CO_2 bei sehr hohen Drücken bis 4 kbar mit $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (3-1-8-Phase) zu synthetisieren [Müll 2013b]. Die Synthesebedingungen einiger dieser Versuche seien hier aufgeführt:

- **Versuch 1:** CO_2 wurde mit einem Druck bis 4 kbar auf eine 3-1-8-Phase in 3,3 molaler MgCl_2 -Lösung gepresst. Dabei kam es zur vollständigen Auflösung der festen 3-1-8-Phase, was durch die pH-Werterniedrigung durch die Reaktion:



bedingt ist.

- **Versuch 2a:** CO₂ wurde mit einem Druck bis 3 kbar auf eine trockene, pulvrige 3-1-8-Phase gepresst. Nach einer Versuchszeit von drei Tagen bei Raumtemperatur bzw. 0°C wurde die Temperatur auf -10°C verringert und der Druck abgebaut. Das Produkt wurde in der Kälte mittels XRPD und Ramanspektroskopie untersucht. Dabei wurde die Bildung von mindestens zwei bisher unbekannten carbonathaltigen Phasen festgestellt, wobei eine dieser Phasen nur bei tiefen Temperaturen stabil ist und sich bei Erwärmung auf Raumtemperatur in die andere Phase umwandelt.
- **Versuch 2b:** Dieser Versuch wurde in ähnlicher Weise wie Versuch 2a durchgeführt. Der Unterschied bestand in der Temperatur von -5°C statt -10°C beim Druckabbau. Hier konnte mittels Ramanspektroskopie und XRPD in der Kälte eine neue Phase identifiziert werden, welche wahrscheinlich der unbekannten, bei Raumtemperatur stabilen Phase von Versuch 2a entspricht. Die Reproduktion der Tieftemperaturphase gelang in diesem Versuch jedoch nicht.
- **Versuch 3:** CO₂ wurde mit einem Druck bis 3 kbar auf ein trockenes Bruchstück eines abgebundenen Stabes einer 3-1-8-Phase gepresst. Nach einer Versuchszeit von drei Tagen bei Raumtemperatur wurde die Probe auf ca. -15°C gekühlt und der Druck abgebaut. Die Charakterisierung mittels XRPD in der Kälte ergab eine unvollständige Umsetzung der 3-1-8-Ausgangsphase zu Nesquehonit und einer weiteren unbekannten Phase, welche sich von den Phasen der vorangegangenen Versuche unterschied.

Mit diesen Versuchen zur Wechselwirkung von CO₂ auf die 3-1-8-Phase bei sehr hohen Drücken konnte die von Dinnebier und Jansen beschriebene Phase [Mg₂(H₂O)₆(HCO₃)₃]Cl nach der Charakterisierung mittels XRPD nicht gefunden werden. Diese Versuche zeigen allerdings, dass es eine wesentlich höhere Phasenvielfalt im System MgO – MgCl₂ – H₂O – CO₂ gibt, als bisher angenommen. Die Art der Produkte ist dabei abhängig von der Temperatur, Druck und Dauer der CO₂-Einwirkung sowie der Beschaffenheit der Ausgangsphase [Müll 2013b].

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Originalsynthesevorschrift nach Dinnebier und Jansen [Dinn 2008] für [Mg₂(H₂O)₆(HCO₃)₃]Cl nachgearbeitet werden. Diese lautet wie folgt [Dinn 2008]: Bei der Zugabe von 7,5 mL destilliertem Wasser zu einer Mischung von 20,2 mg MgCl₂·6H₂O und 17,4 mg Mg(OH)₂ bildete sich eine weiße Suspension. Diese wurde in eine Glasampulle eingeschlossen und für einen Monat bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach dem Erhitzen für 24 Stunden auf 100°C wurde die Ampulle geöffnet und unter atmosphärischen Bedingungen gelagert, bis ein weißer Rückstand verblieb. Das Produkt wurde abfiltriert und für zwölf Stunden in einem Exsikkator bei

leichtem Unterdruck aufbewahrt, wobei keine Veränderung der Konsistenz beobachtet werden konnte. Die Probe wurde anschließend eine Woche bei 35°C gelagert. Um die Kapillaren für die XPRD-Charakterisierung zu befüllen, wurde die wachsartige Probe mit Glaspulver verrieben [Dinn 2008].

5.1.6 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Die Synthese von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurde erstmalig von Gloß [Gloß 1937] und Walter-Levy [Walt 1937] beschrieben und stellt das einzige neutrale chloridhaltige Magnesiumcarbonat dar, welches bei Raumtemperatur stabil ist. Es lässt sich durch Zugabe von $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu hochkonzentrierten, CO_2 -gesättigten Magnesiumchloridlösungen bei Raumtemperatur herstellen. [Gloß 1937; Schm 1960].

Im Rahmen der Forschung zu CO_2 -Ausbrüchen in Kalisalzbergwerken wurde $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ näher untersucht und als CO_2 -Speichersubstanz diskutiert [Schm 1960; Sero 1963; Schm 1964; Sero 1964; D'An 1967; Schm 1964]. Das Doppelsalz bildet nadelförmige Kristalle, welche nur in konzentrierter Magnesiumchloridlösung stabil sind. Es zersetzt sich beim Waschen mit Wasser sofort und bei Lagerung an Luft nach einiger Zeit zum basischen Carbonat [Gloß 1937].

Schmittler [Schm 1964] schlussfolgerte aus der XRPD-Aufnahme von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dass dieses Salz ein c-zentriertes monoklines Gitter mit den Gitterparametern $a = 13,27(0) \text{ \AA}$, $b = 11,30(8) \text{ \AA}$, $c = 9,22(7) \text{ \AA}$ und $\beta = 118,2(6)^\circ$ aufweist. Aufgrund des geringen Streuvermögens und den winzigen Kristallitgrößen war eine Kristallstrukturanalyse an Einkristallen jedoch nicht möglich.

In eigenen Versuchen sollte die Synthese nachvollzogen, das Salz thermoanalytisch und mittels spektroskopischer Methoden charakterisiert und die Kristallstruktur gelöst werden.

5.1.7 Magnesiumsalze mit Hydrogenbis(carbonato)-Anionen: $\text{AMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A = K, Rb)

Es sind nur zwei Magnesiumsalze bekannt, welche Hydrogenbis(carbonato)-Anionen ($\text{H}(\text{CO}_3)_2^{3-}$) enthalten: $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{RbMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Tabelle 2.6)³. Beide lassen sich bei Raumtemperatur durch die Vereinigung der wässrigen Lösung des Alkalimetallhydrogencarbonats und einer wässrigen Magnesiumchlorid- bzw. -nitratlösung herstellen [Fern 1988; Dahm 2000].

Die Synthese der analogen Caesiumverbindung $\text{CsMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist Gloß [Gloß 1937] nicht gelungen. Tkachev et al. [Tkac 1978] beschreiben die Bildung von $\text{CsMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ aus CsHCO_3 - und $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen, allerdings fehlen genaue Angaben der Synthesebedingungen. In eigenen

³ Die Existenz des von Deville [Devi 1851] beschriebenen ammoniumhaltigen Analogon $\text{NH}_4\text{MgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde in späteren ausführlichen Untersuchungen nicht bestätigt [Gloß 1937; Bala 1985].

Versuchen sollte deshalb versucht werden, das caesiumhaltige Salz zu synthetisieren und zu charakterisieren.

Die Kristallstrukturen von $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{RbMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sind isotyp [Dahm 2002]. An jedes Magnesiumion sind vier Wassermoleküle und zwei Carbonateinheiten monodentat gebunden, sodass eine verzerrt oktaedrische Koordination des Magnesiumions vorliegt. Die $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ -Einheiten, welche ebenfalls in Verbindungen des Baylissit-Typs ($\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) auftreten [Dahm 2000; Zhen 1994a; Zhen 1999; Zhen 1995; Zhen 1994b], bilden eine kubisch dichteste Packung, in dessen Oktaederlücken sich das Alkalimetall befindet [Dahm 2002]. Dieses wird von zwölf Sauerstoffatomen koordiniert [Dahm 2002]. Die MgO -Oktaeder werden über die Anionenbaueinheit $\text{H}(\text{CO}_3)_2^{3-}$ kettenförmig miteinander verknüpft (Abb. 5.10). Das Wasserstoffatom befindet sich in $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei tiefer Temperatur im Zentrum der Anionenbaueinheit, wohingegen es bei Raumtemperatur auf einer Splitlage lokalisiert ist. Im $\text{RbMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ befindet sich dieses Proton ebenfalls auf einer Splitlage nahe des Inversionszentrums (Tabelle 2.6) [Fern 1988; Dahm 2000]. Detaillierte spektroskopische Untersuchungen von Dahm bestätigen die sehr kurzen Wasserstoffbrücken in der $\text{H}(\text{CO}_3)_2^{3-}$ -Einheit von 2,462 Å bei $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bzw. 2,47 Å bei $\text{RbMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [Dahm 2002]. Eine räumliche Vernetzung der Struktur wird durch die Wasserstoffbrückenbindungen der Wassermoleküle ermöglicht (Abb. 5.10) [Fern 1988; Dahm 2000].

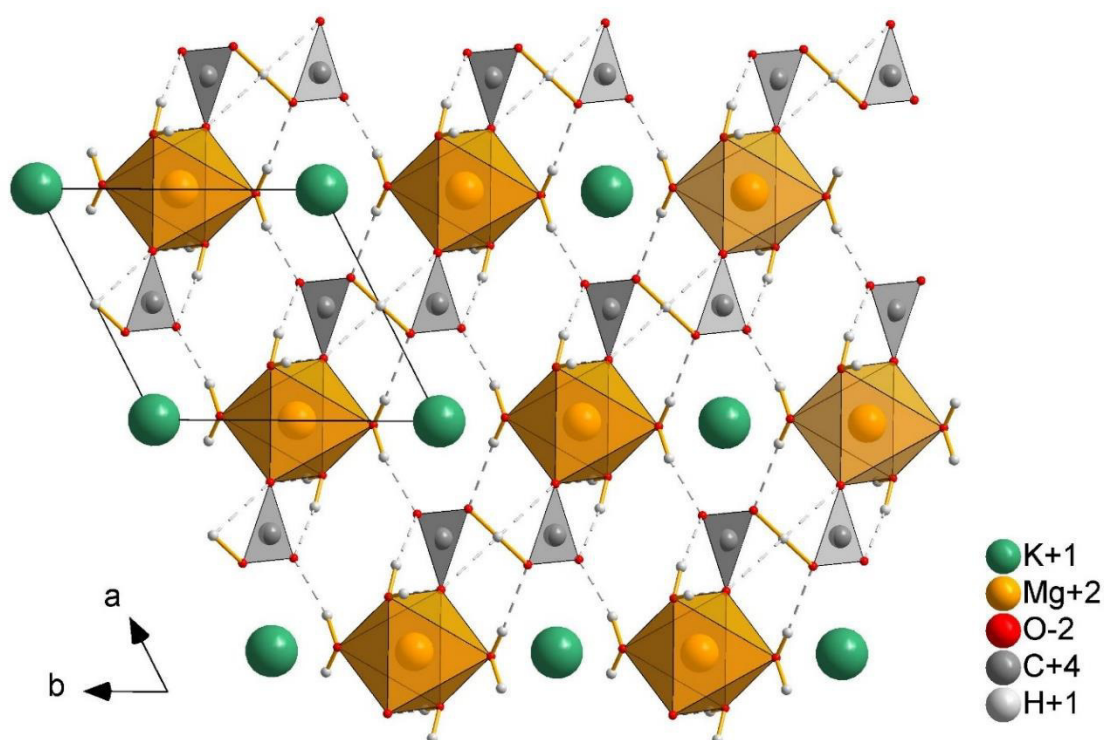


Abb. 5.10: Ausschnitt der Kristallstruktur von $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entlang $[001]$ [Fern 1988].

5.2 Darstellung und Charakterisierung von Nesquehonit

Als Ausgangsstoff für die Synthese von Magnesiumhydrogencarbonat und für einige weitere in den Kapiteln 5 und 6 beschriebene Synthesen sollte Nesquehonit verwendet werden, da dieses neutrale Magnesiumsalz unter Normalbedingungen gebildet werden kann. Nesquehonit ist nicht kommerziell erhältlich und musste deshalb selbst hergestellt werden. In der Literatur sind viele Möglichkeiten der Nesquehonitsynthese beschrieben [Dong 2008; Vagv 2008; Chen 2009; Chen 2010; Klop 2003; Hänc 2008; Ding 2016]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nach einer Methode gesucht, die eine einfache und schnelle Synthese von Nesquehonit ohne Nebenprodukte liefert. Als geeignet erwies sich eine Kombination der Methoden von Dong et al. [Dong 2008] und Vagvölgyi et al. [Vagv 2008] bei welcher eine 0,5 molare $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und eine 0,5 molare Na_2CO_3 -Lösung in äquimolaren Mengen bei 40°C vereint werden. Durch die Verwendung von Na_2CO_3 -Lösung statt der bei Vagvölgyi et al. [Vagv 2008] angegebenen NaHCO_3 -Lösung findet die Fällungsreaktion sofort statt und es kommt nicht erst nach einigen Tagen zum Wachstum weniger Kristallnadeln. Durch die Verwendung von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung statt der von Dong et al. [Dong 2008] angegebenen MgCl_2 -Lösung wird die Bildung von Nebenprodukten wie Chlorartinit zuverlässig verhindert. Nach der Vereinigung der Lösungen wurde die Suspension für etwa 10 Minuten bei 40°C gerührt um eine vollständige Fällungsreaktion zu gewährleisten. Anschließend wurde der feste Nesquehonit abfiltriert, mit Wasser nitratfrei gewaschen und bei 30°C getrocknet. Eine Trocknungstemperatur unter 40°C hat sich als essentiell erwiesen, da sonst eine Zersetzung in basische Magnesiumcarbonate stattfindet [Hänc 2008].

Die Charakterisierung erfolgte standardmäßig mittels Ramanspektroskopie, da diese Charakterisierungsmethode sich sehr gut für die Unterscheidung verschiedener Carbonate und Nitrats, welche als unerwünschte Nebenprodukte auftreten könnten, eignet und außerdem sehr einfach und schnell durchführbar ist. Abb. 5.11 zeigt das Ramanspektrum der Referenz aus der RRUFF-Datenbank [Down 2006] für Nesquehonit im Vergleich zu selbst hergestelltem reinen Nesquehonit. Verunreinigungen durch nicht vollständig entferntes NaNO_3 sind im Ramanspektrum durch das Auftreten der Nitratbande bei 1068 cm^{-1} erkennbar (Abb. 5.11, b) (vgl. Referenzspektrum für NaNO_3 aus RRUFF-Datenbank RRUFF-ID 050394 [Down 2006]). Durch weiteres Waschen des Feststoffs konnte schließlich der reine Nesquehonit erhalten werden. Die Zersetzung zu Hydromagnesit, welche nach einigen Monaten bei der Lagerung an Luft bei Raumtemperatur auftritt, wäre an der Verschiebung bzw. Aufspaltung der Carbonatbande zu höheren Wellenzahlen erkennbar [Fros 2011a; Down 2006; Edwa 2005].

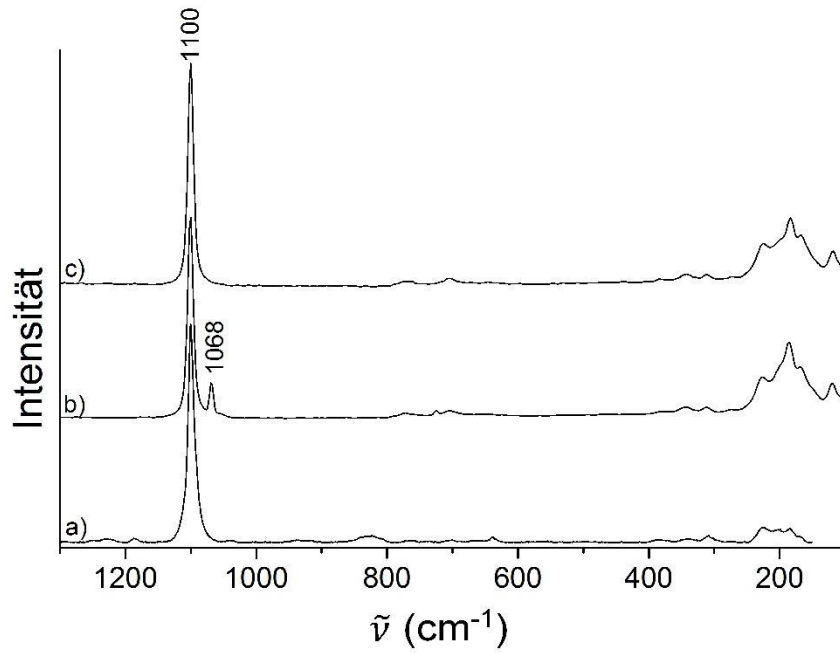


Abb. 5.11: Ramanspektren von Nesquehonit. a) Referenzspektrum aus der RRUFF-Datenbank (RRUFF-ID 050639, Laserwellenlänge 532 nm) [Down 2006], b) mit NaNO₃ verunreinigter Nesquehonit, c) selbst synthetisierter, reiner Nesquehonit (Spektrometer: RFS 100/S).

Zur weiteren Charakterisierung wurden bei den ersten Versuchen zur Nesquehonitherstellung zusätzliche Methoden herangezogen. Abb. 5.12 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm von Nesquehonit. Geringe NaNO₃-Verunreinigungen sind mit dieser Methode jedoch schwer erkennbar, da die Referenzreflexe auf ähnlichen Positionen liegen, auf welchen auch Nesquehonit Reflexe aufweist.

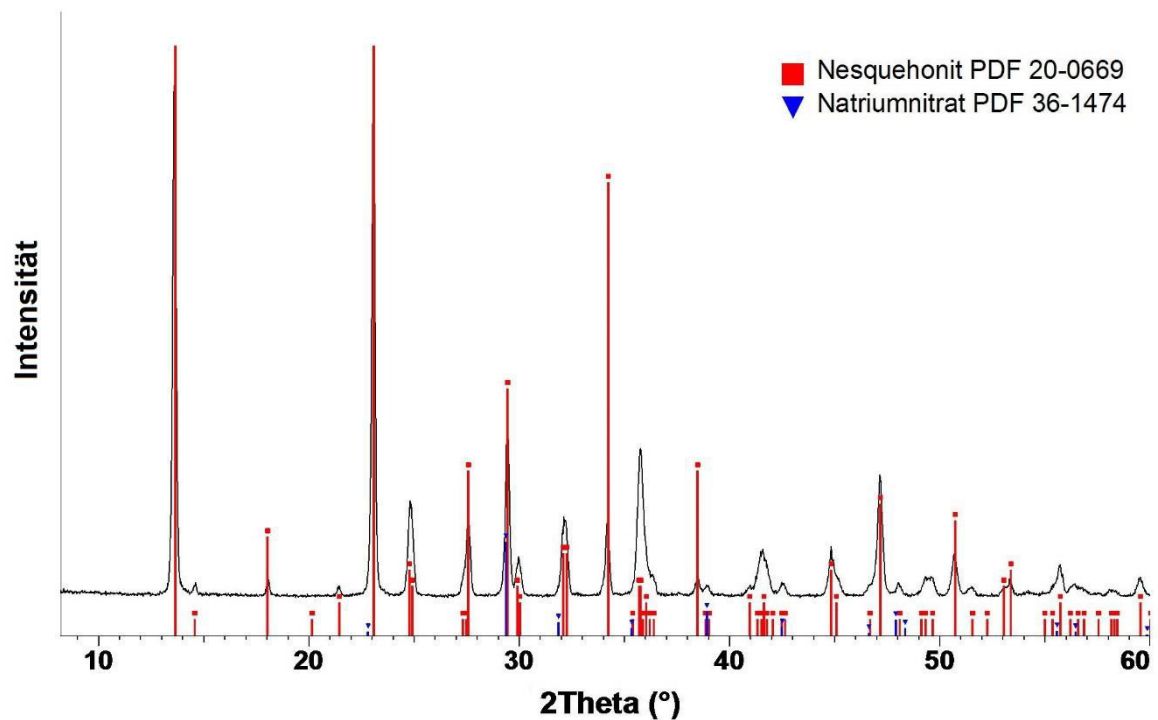


Abb. 5.12: XRPD von synthetisiertem Nesquehonit. Die Referenz von NaNO_3 (PDF 36-1474) wurde eingefügt, um NaNO_3 als Nebenprodukt auszuschließen.

REM-Aufnahmen bestätigten die Erkenntnisse der anderen Charakterisierungsmethoden. Reiner Nesquehonit weist glatte 50 μm lange Nadeln auf (Abb. 5.13) [Ferr 2009; Ding 2016], während bei Verunreinigungen mit NaNO_3 Ablagerungen auf den Nadeln zu erkennen sind (Abb. 5.14, links). Im Falle einer Zersetzung des Nesquehonits zu basischen Carbonaten, sind in den REM-Aufnahmen kugel- oder rosettenförmige Aggregate erkennbar (Abb. 5.14, rechts) [Wang 2008; Wang 2012].

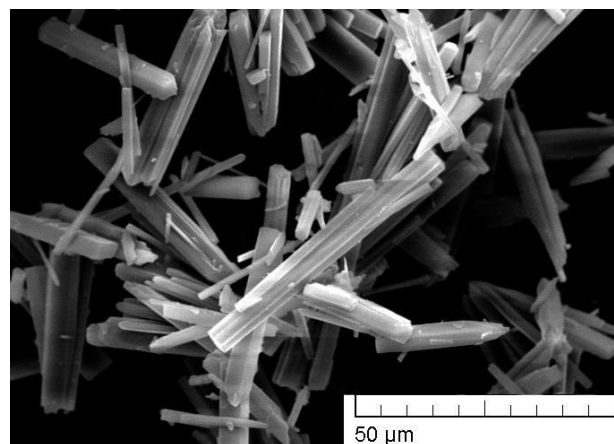


Abb. 5.13: REM-Aufnahme von reinem Nesquehonit (Vergrößerung: 1710 x).

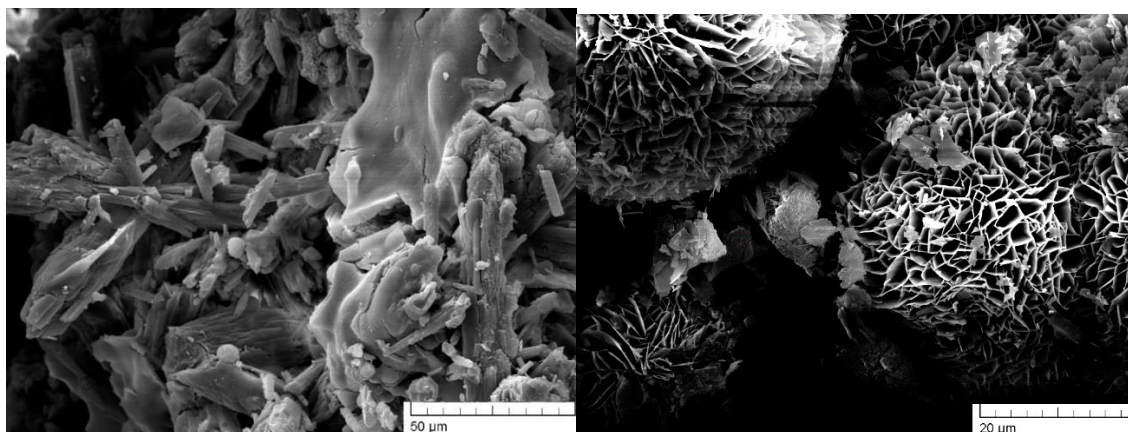


Abb. 5.14: REM-Aufnahmen von Nesquehonit mit nicht vollständig entferntem NaNO_3 (Vergrößerung: 1740 x, links) und von Hydromagnesit (Vergrößerung: 4190 x, rechts).

5.3 $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – ein neues Magnesiumcarbonat-Hydrat

5.3.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Bei Versuchen die Synthese von Lansfordit nachzuvollziehen, wurde auf der Grundlage der Angaben von Liu et al. [Liu 1990] CO_2 bei 1 bar durch eine wässrige MgO -Suspension geleitet. Nach der Filtration der Lösung kristallisierte das Carbonat bei niedriger Temperatur, indem der CO_2 -Druck durch langsames Ausgasen herabgesetzt und damit das Löslichkeitsprodukt des Carbonats überschritten wurde. Es wurden Versuche mit verschiedenen Mg^{2+} -Konzentrationen durchgeführt. In Tabelle 5.1 sind die Versuchsbedingungen zusammengestellt. Die Charakterisierung des Feststoffs erfolgte mittels XRPD. Bei den Versuchen V9 bis V11 ist eine Phase entstanden, welche ein bisher unbekanntes Reflexmuster im Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt (Abb. 5.15). Während bei V9 und V10 durch das Rühren ein sehr feinkristallines Produkt entstanden ist, wurden bei V11 durch die langsamere Kristallisation größere Kristalle dieser unbekannten Phase erhalten (Abb. 5.16), welche mit der Einkristalldiffraktometrie untersucht werden konnten. Die Lösung der Kristallstruktur ergab eine Phase mit der Zusammensetzung $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Kapitel 5.3.2).

Aus Tabelle 5.1 lässt sich entnehmen, dass bei niedrigen MgO -Konzentrationen durch Erniedrigung des CO_2 -Drucks Nesquehonit gebildet wird (V6 – V8), während bei Konzentrationen nahe Löslichkeit von Lansfordit für 1 bar CO_2 -Druck $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auskristallisiert (V9 – V11, Abb. 5.5). Das in der Literatur beschriebene Pentahydrat wurde in eigenen Versuchen nicht erhalten. Wahrscheinlich ist die Bildung des entsprechenden Magnesiumcarbonat-Hydrats stark von MgO -Ausgangskonzentration und den Kristallisationsbedingungen (CO_2 -Druck, Dauer, Temperatur) abhängig. Hier wären systematische Untersuchungen zur Bildungskinetik von Interesse.

Tabelle 5.1: Synthesebedingungen von Kristallisationsversuchen aus CO_2 -gesättigten MgO -Suspensionen bei tiefer Temperatur.

Versuch	$m(\text{Mg}^{2+})$ in $\text{mol/kg}(\text{H}_2\text{O})$	CO_2 -Druck, Dauer CO_2 -Einleitung	ϑ in $^\circ\text{C}$	Lagerdauer, -bedingungen	Phasen laut XRPD
V6	0,248	1 bar, 18 h	5	12 d, nicht gerührt	Nesquehonit
V7	0,124	1 bar, 23 h	0	6 d, gerührt	Nesquehonit
V8	0,124	1 bar, 22 h	0	2 d, gerührt	Nesquehonit
V9	0,356	1 bar, 24 h	0	3 d, gerührt	unbekannte Phase ^{a)}
V10	0,388	1 bar, 24 h	0	1 d, gerührt	unbekannte Phase ^{a)}
V11	0,385	1 bar, 22 h	0	16 d, nicht gerührt	Nesquehonit und unbekannte Phase ^{b)}

a) sehr feinkristallines Produkt, b) grobkristallines Produkt, für Einkristalldiffraktometrie geeignet

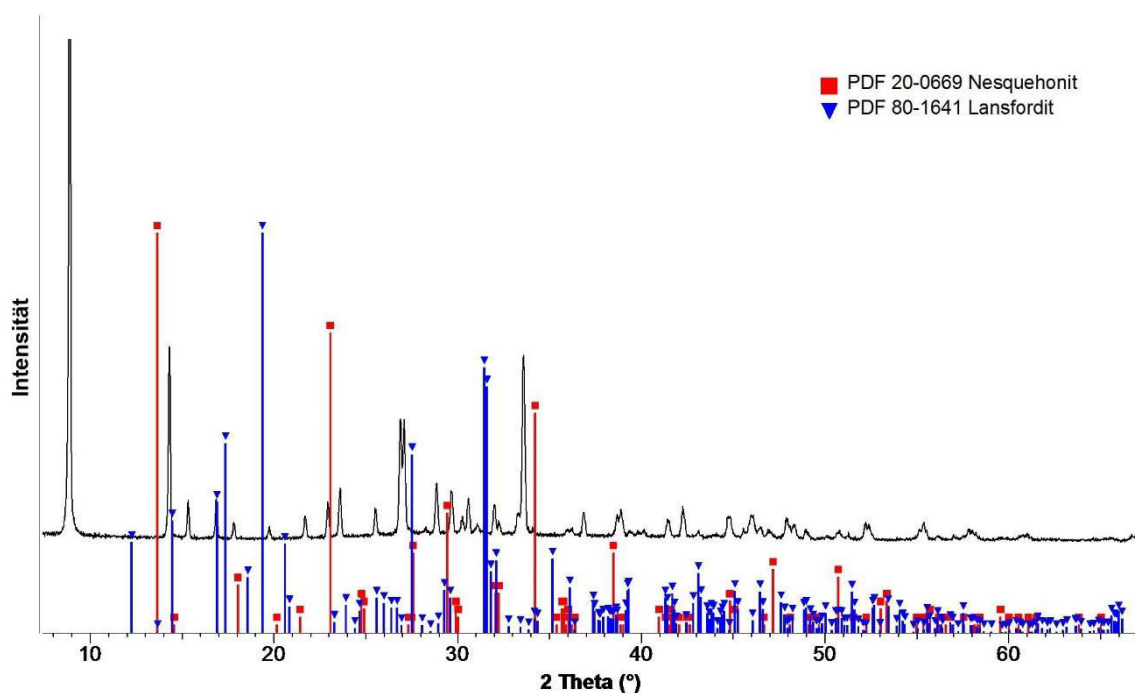


Abb. 5.15: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (V10). Das Reflexmuster passt weder zur Referenz von Nesquehonit noch von Lansfordit.

Bei den $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen, welche in V11 erhalten wurden, handelte es sich um ca. 10 μm breite und bis zu 25 μm langen Prismen, welche teilweise stark verwachsen vorlagen (Abb. 5.16). Diese wandelten sich in kurzer Zeit bei Raumtemperatur in nadelförmige $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle um. Diese Umwandlung konnte auch mit Ramanspektroskopie (Abb. 5.17) nachvollzogen werden. Das

Ramanspektrum von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ weist Ähnlichkeiten zu den Spektren des Lansfordits und des Nesquehonits auf (Abb. 5.17). Damit lassen sich die Banden den C-O-Schwingungen des Carbonations und den O-H-Schwingungen des Wassers zuordnen (Tabelle 5.2).



Abb. 5.16: Mikroskopische Aufnahme von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen. Rot umrandet: Beispiele für prismatische Kristalle von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (teils stark verwachsen), Blau umrandet: nadelförmige Kristalle des Zersetzungsproduktes Nesquehonit.

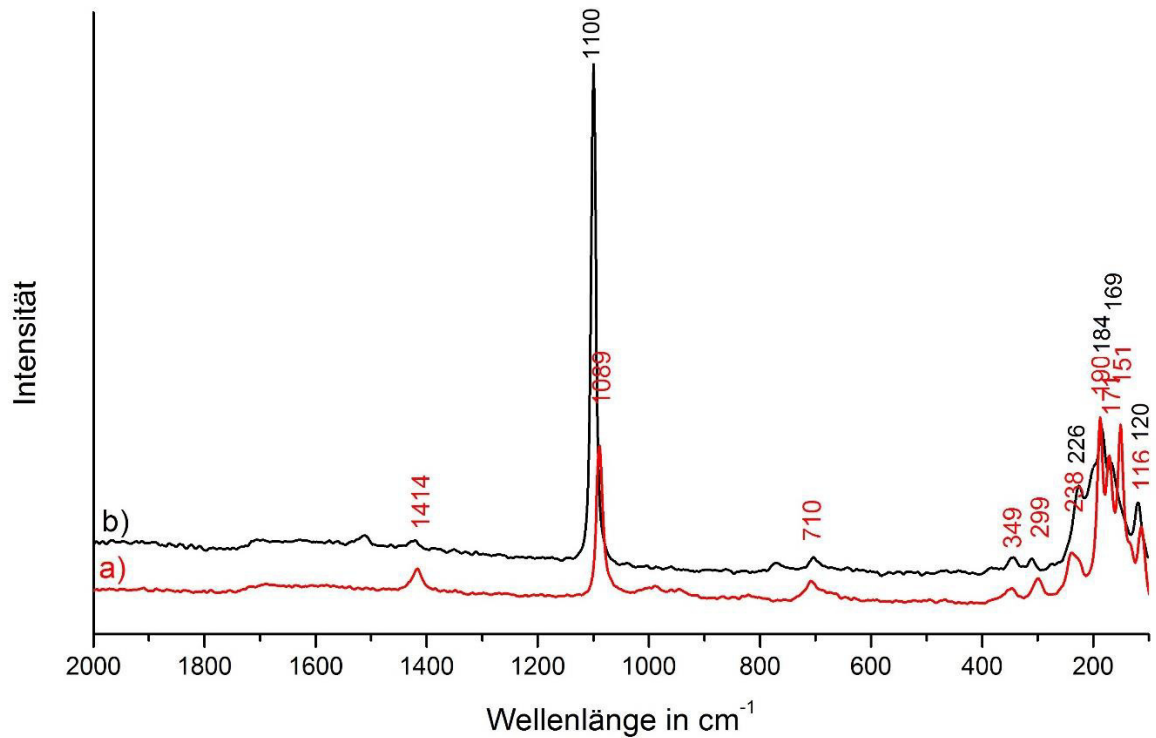


Abb. 5.17: Ramanspektrum von a) $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (V9) im Vergleich zum b) Umwandlungsprodukt bei Lagerung unter Raumtemperatur: Nesquehonit (Spektrometer: RFS 100/S).

Tabelle 5.2: Vergleich der Ramanbanden verschiedener Magnesiumcarbonat-Hydrate.

synthetischer Nesquehonit [Cole 2003]	synthetischer Lansfordit [Cole 2003]	$\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eigene Arbeit	Bandenzuordnung [Cole 2003]
223	225	349, 299, 238, 190, 171, 151, 116	Gitterschwingungen
713, 781	698, 774	710	$\delta^{\text{as}}(\text{CO})$
1095	1098	1089	$\nu^{\text{s}}(\text{CO})$
1423, 1516	1424, 1514	1414	$\nu^{\text{as}}(\text{CO})$
	1705		$\delta(\text{HOH})$
2431, 2350	2628, 3264	3200	$\nu(\text{OH})$

ν Valenzschwingung, δ Deformationschwingung, $^{\text{s}}$ symmetrisch, $^{\text{as}}$ asymmetrisch

5.3.2 Kristallstruktur von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Mithilfe der Einkristallstrukturanalyse wurde die Kristallstruktur von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bestimmt. Details zur Strukturlösung sind im Anhang A1.4 aufgeführt. $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbam$ (55). In Analogie zum Hellyerit findet man isolierte Paare von kantenverknüpften $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ -Oktaedern als Grundbausteine der Struktur (Abb. 5.18). Damit unterscheidet sich die Kristallstruktur von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ von den der Nesquehonit- bzw. Lansforditstruktur, bei welchen Ketten von eckenverknüpften MgO -Oktaedern bzw. isolierte MgO -Oktaeder vorliegen. Die MgO -Oktaeder sind aufgrund der unterschiedlich koordinierenden Moleküle (H_2O und CO_3^{2-}) leicht verzerrt: die Mg-O -Abstände liegen bei 2,067 – 2,085 Å für Mg-OH_2 bzw. 2,104 Å für Mg-OCO_2 .

Die planaren Carbonateinheiten sind monodentat über das Sauerstoffatom O1 an zwei Magnesiumionen gebunden (Abb. 5.18) und weisen eine C_{2v} -Symmetrie auf, da die C1-O1-Bindung mit 1,299 Å etwas länger ist als die C1-O4-Bindung mit 1,284 Å. Außerdem ist der Bindungswinkel O1-C1-O4 mit 119,789° etwas kleiner als der Winkel O4-C1-O4 mit 120,416°.

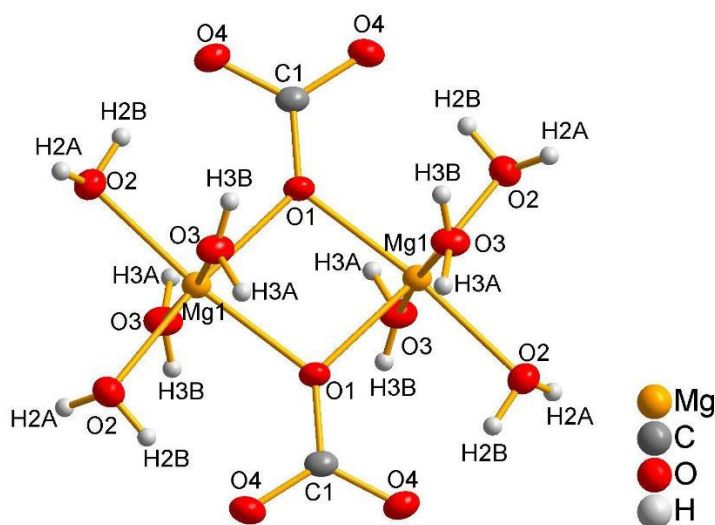


Abb. 5.18: Grundbausteine in der Kristallstruktur von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Isolierte Paare von kantenverknüpften $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ -Oktaedern.

Die über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften Hauptstruktureinheiten (Abb. 5.20) sind entlang der b-Achse in einer Reihe angeordnet (Abb. 5.19, a)). Im Gegensatz zum Hellyerit sind die $[\text{Mg}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]_2$ -Einheiten in jeder zweiten Reihe senkrecht zur b-Achse um 90° gedreht (Abb. 5.19, c)).

Zwischen den $[\text{Mg}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]_2$ -Einheiten gibt es nichtkoordinierende Wassermoleküle (H5-O5-H5 sowie H6a-O6-H6b), welche in der (001)-Netzebene liegen (Abb. 5.19, a), b)). Während beim H6a-

O6-H6b-Molekül alle drei Atome in dieser Ebene vorliegen, befinden sich beim H5-O5-H5-Molekül nur die O5-Atome in der Ebene, welche gleichzeitig die Spiegelebene für diese Wassermoleküle darstellt (Abb. 5.21). Die nichtkoordinierenden Wassermoleküle sind sowohl in der (001)-Ebene untereinander, als auch mit den benachbarten MgO-Oktaedern über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft (Abb. 5.21). Dadurch bildet sich in der Struktur ein dreidimensionales Netzwerk aus.

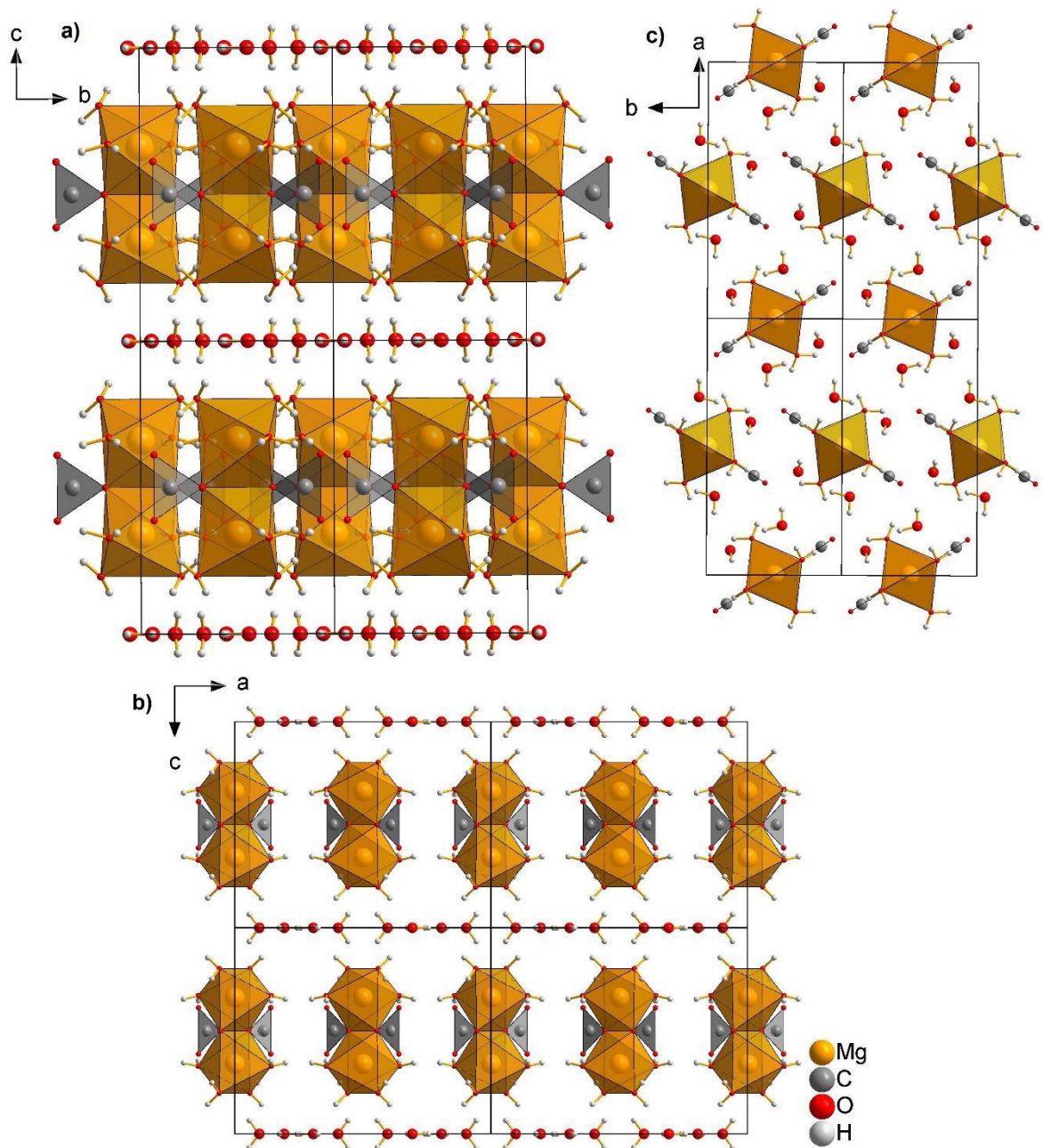


Abb. 5.19: Kristallstruktur von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. a) Blickrichtung entlang der *a*-Achse, b) Blickrichtung entlang der *b*-Achse, c) Blickrichtung entlang der *c*-Achse.

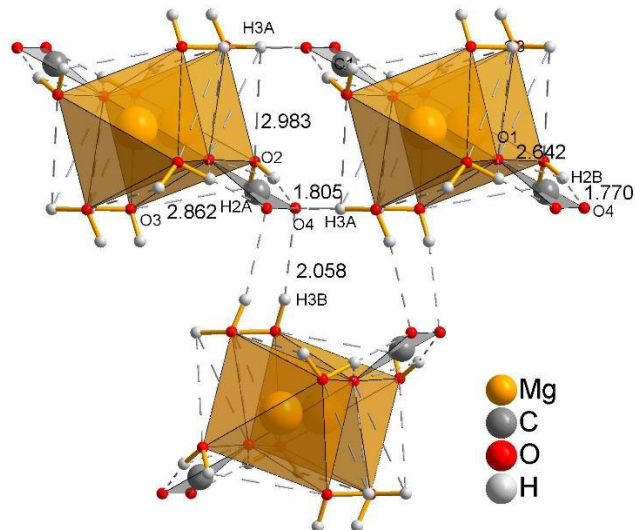


Abb. 5.20: Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb und zwischen den $[\text{Mg}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]_2$ -Einheiten. Die angegebenen Abstände beziehen sich auf die Länge der Wasserstoffbrücken zwischen den jeweils beschrifteten Atomen.

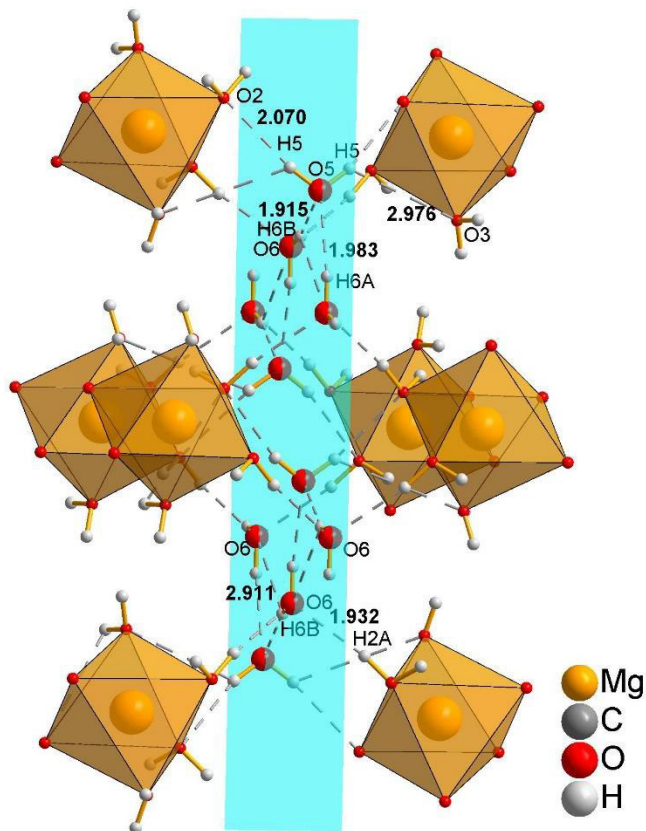


Abb. 5.21: Wasserstoffbrücken, welche von den nichtkoordinierenden Wassermolekülen (H5-O5-H5 bzw. H6A-O6-H6B) gebildet werden. Die angegebenen Abstände beziehen sich auf die Länge der Wasserstoffbrücken zwischen den jeweils beschrifteten Atomen. Die (001)-Ebene ist hellblau gekennzeichnet.

5.4 Versuche zur Darstellung von Magnesiumhydrogencarbonat

5.4.1 Vorüberlegungen

Das System $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$: Da die Versuche zur Bildung von Magnesiumhydrogencarbonat in wässriger Lösung unter erhöhtem CO_2 -Druck durchgeführt werden sollten, sind Kenntnisse zur Phasenbildung im Systems $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ und der Löslichkeit von CO_2 in Wasser notwendig. Abb. 5.22 zeigt das Phasendiagramm von CO_2 und H_2O nach Diamond und Akinfiev [Diam 2003].

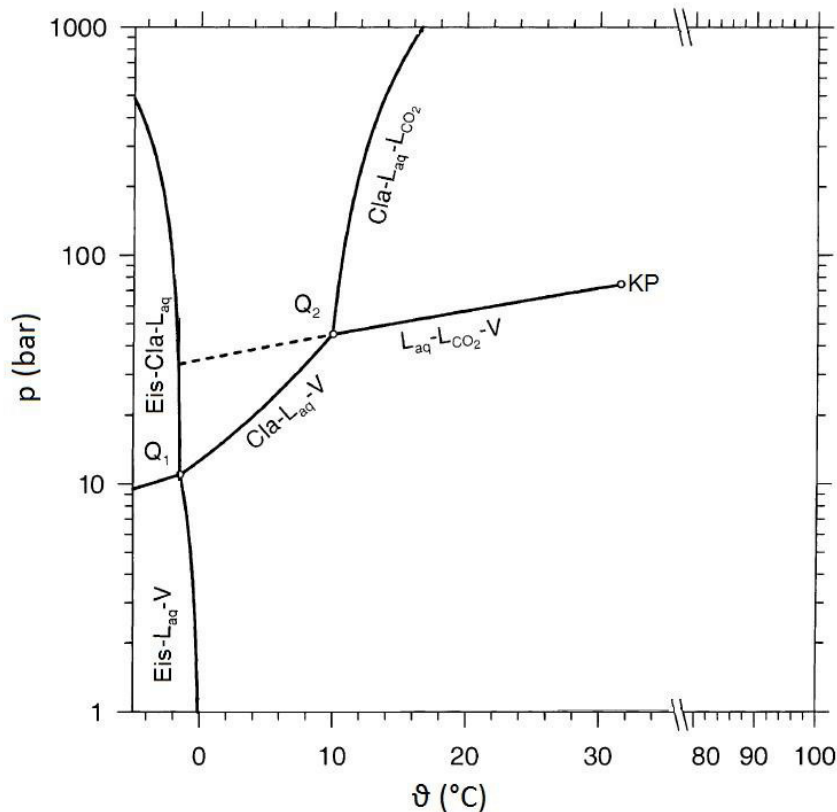


Abb. 5.22: Phasendiagramm von $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ nach Diamond und Akinfiev [Diam 2003]. KP: unterer kritischer Punkt des Systems: 74,11 bar, 31,48 °C, Quadrupol-Punkte: Q1: hier liegen Eis, CO_2 -Clathrat-Hydrat (Cla), CO_2 -haltiges Wasser (L_{aq}) und CO_2 -Dampf (V) im Gleichgewicht vor, Q2: hier liegen CO_2 -Clathrat-Hydrat (Cla), CO_2 -haltiges Wasser (L_{aq}), flüssiges CO_2 (L_{CO_2}) und CO_2 -Dampf (V) im Gleichgewicht vor, im Überschuss von H_2O ist die $L_{\text{aq}}-L_{\text{CO}_2}-V$ -Kurve bei Temperaturen unter Q_2 metastabil (gestrichelte Linie).

In Abb. 5.22 wird deutlich, dass bei Drücken über 10 bar und niedrigen Temperaturen eine Clathratbildung zu erwarten ist. CO_2 -Clathrate sind Einschlussverbindungen, bei denen die Wassermoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen ein käfigartiges Wirtsgitter ausbilden, in welches die CO_2 -Moleküle eingelagert werden [Mana 2009]. Bei der Einlagerung von kleinen Gastmolekülen, wie CO_2 , in das Wirtsgitter bildet sich bei Drücken bis 5 kbar eine kubische Struktur (CS-I-Struktur) aus [Mana 2009; Sum 1997; Sloa 2000; Müll 2013a]. Diese Struktur enthält zwei

verschiedene Arten von Hohlräumen: kleinere 5^{12} -Hohlräume und größere $5^{12}6^2$ -Hohlräume⁴. In einer Elementarzelle befinden sich zwei kleine und sechs große Hohlräume bzw. 46 Wassermoleküle [Sloa 2000]. Der Grad der Füllung der Hohlräume mit CO_2 -Molekülen erhöht sich mit steigendem Druck. Bei Drücken über 200 bar bilden sich wahrscheinlich feste Lösungen im CS-I-Gerüst, indem die größeren Hohlräume mehrfach besetzt werden [Mana 2009; Müll 2013a]. Bisher wurden zwei Kristallstrukturen von CO_2 -Clathraten veröffentlicht: $\text{CO}_2 \cdot 6,3\text{D}_2\text{O}$ von Henning et al. [Henn 2000] (Abb. 5.23) und $\text{CO}_2 \cdot 6,20(15)\text{D}_2\text{O}$ von Udachin, Ratcliffe und Ripmeester [Udac 2001]. Beide Kristallstrukturen weisen eine kubische Struktur mit einer sehr ähnlichen Gitterkonstante von 11,8194 Å bzw. 11,8932 Å auf [Henn 2000; Udac 2001]. Für spätere Vergleiche mit eigenen Versuchen wurden die Röntgenpulverdiffraktogramme dieser CO_2 -Clathrate berechnet (Abb. 5.24).

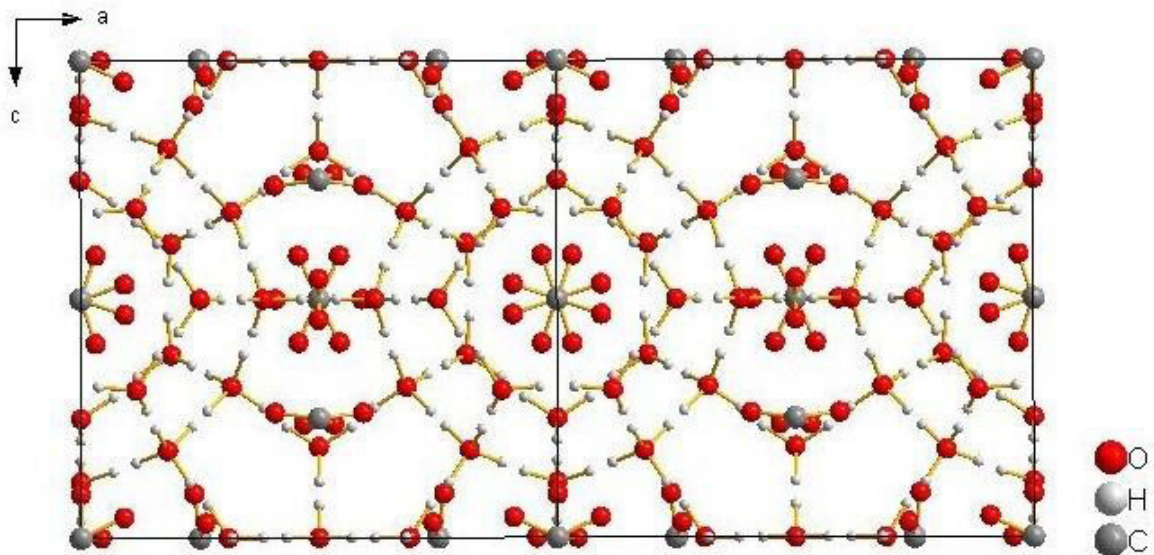


Abb. 5.23: Kristallstruktur von CO_2 -Clathrat nach Henning et al. [Henn 2000].

⁴ Die Notation X^n beschreibt die Form der Hohlräume: X steht für die Art der Seitenflächen des Käfigs aus den Wassermolekülen und n bezeichnet die Anzahl der Seitenflächen, d.h. der 5^{12} -Hohlraum besteht aus zwölf Pentagonen und der $5^{12}6^2$ -Hohlraum aus zwölf Pentagonen und zwei Hexagonen [Koh 2002; Müll 2013a].

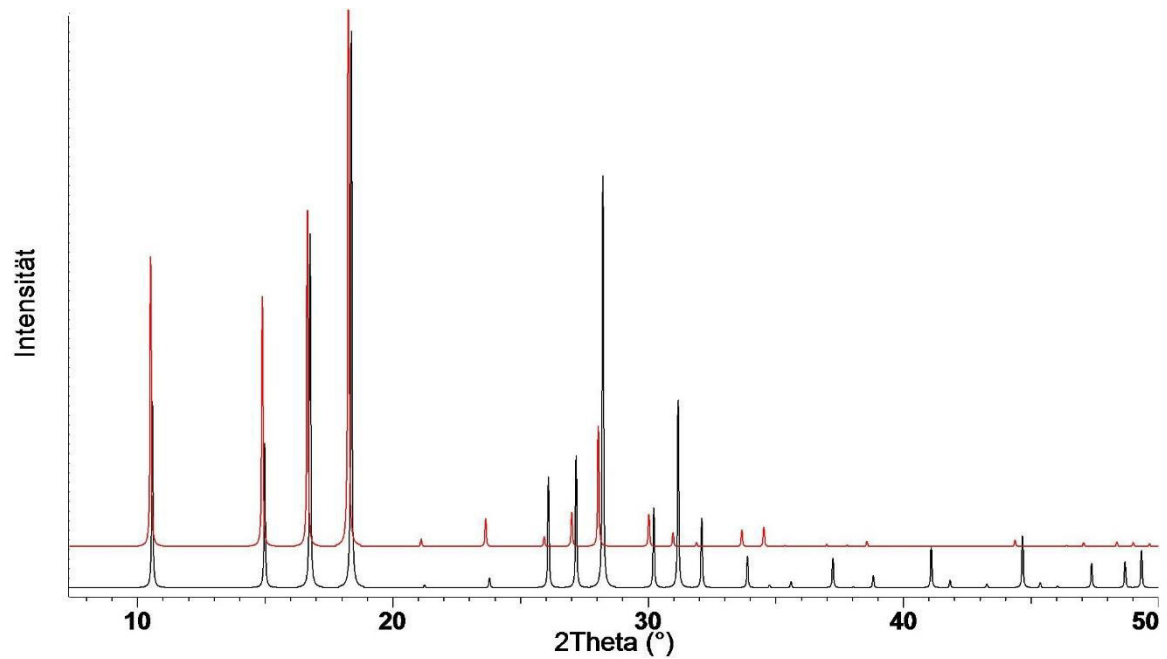


Abb. 5.24: Berechnete Röntgenpulverdiffraktogramme von CO_2 -Clathrat nach Henning et al. (schwarz) und Udachin et al. (rot) [Henn 2000; Udac 2001].

In dem System gibt es bereits vielfältige Untersuchungen zur Löslichkeit von CO_2 in Wasser in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur, da dieses System auch für die Sequestrierung von CO_2 in geologischen Tiefen von Interesse ist [Diam 2003; Duan 2006; Viss 2012a]. Abb. 5.25 zeigt ausgewählte Löslichkeitsisothermen in Abhängigkeit vom Druck nach dem Modell von Diamond und Akinfiev [Diam 2003]. Der Einfluss der sich durch das Lösen von CO_2 in reinem Wasser bildenden Hydrolyseprodukte (CO_3^{2-} und HCO_3^-) ist vernachlässigbar [Diam 2003]. Aus Abb. 5.25 lässt sich ableiten, dass die CO_2 -Löslichkeit in Wasser mit sinkender Temperatur und höherem Druck steigt. Weiterhin zeigt das Modell, dass die CO_2 -Löslichkeit in reinem Wasser auch bei hohen Drücken nur bei wenigen mol% liegt.

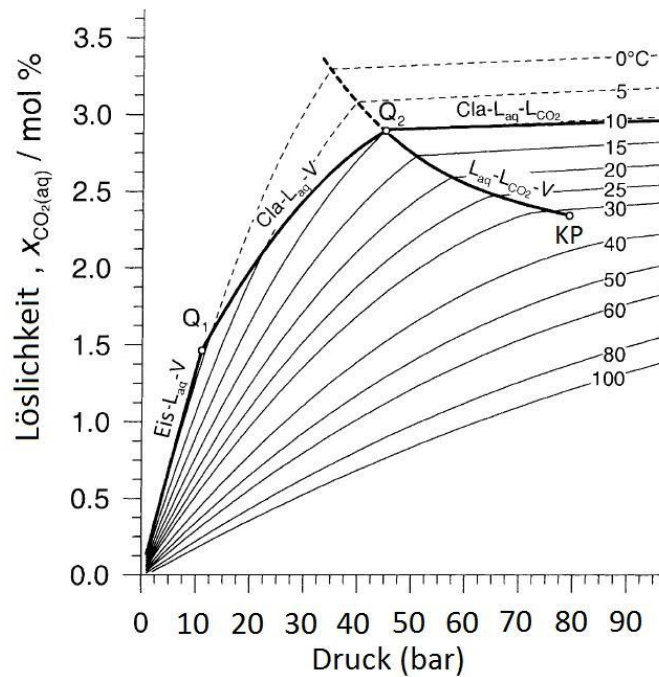


Abb. 5.25: p - $x(\text{CO}_2)$ -Diagramm mit ausgewählten Isothermen nach Diamond und Akinfiev [Diam 2003]. Metastabile Isothermen und Phasengrenzen sind gestrichelt gezeichnet. Die Abkürzungen sind in Abb. 5.22 erläutert.

In reinem Wasser bilden sich bei 0°C und CO_2 -Drücken über 18 bar CO_2 -Clatrate. Dies wurde in einem Versuch (AV 10, Tabelle A.22) auch optisch mithilfe eines Endoskops beobachtet. Durch das Lösen von Magnesiumcarbonat enthält die Lösung jedoch Ionen, welche die Clathratbildungsgrenze absenken und deren Bildung evtl. auch kinetisch behindern. Um eine Clathratbildung zu verhindern, wurden in dieser Arbeit folgende Maßnahmen getestet:

- Durchmischung der Lösung durch verschiedene Rührmethoden,
- Versuche bei verschiedenen Temperaturen (0°C bis max. 40°C),
- Versuche bei möglichst geringen CO_2 -Drücken: Als untere Grenze wurde mit 18 bar nach den Angaben von Ponizovskii und Starov [Poni 1963] gearbeitet.
- Zusatz von Ethanol oder Aceton zur Lösung.

Versuchsbedingungen: Die Löslichkeit von CO_2 und von Nesquehonit nimmt mit sinkender Temperatur und steigendem Druck zu und damit erhöht sich die Konzentration der Hydrogencarbonationen in der Lösung. Die Frage ist, bei welcher Temperatur und welchem CO_2 -Druck das Löslichkeitsprodukt des Hydrogencarbonats überschritten wird und dieses als Feststoff ausfällt. Die Versuche sollten deshalb bei niedriger Temperatur und möglichst hohem CO_2 -Druck durchgeführt werden. Dabei dienten die Angaben von Haehnel [Haeh 1924c] und Ponizovskii und Starov [Poni 1963] als Orientierung, wonach Temperaturen von 0°C und erhöhte CO_2 -Drücke von

mindestens 18 bar vorliegen sollten. Zu diesem Zweck wurde die Synthese in Edelstahlautoklaven durchgeführt, welche von außen temperiert wurden. Haehnel [Haeh 1924c] und Ponizovskii und Starov [Poni 1963] beschreiben weiterhin, dass die Synthese einige Tage dauert, sodass in dieser Arbeit Synthesenzeiten von drei bis 14 Tagen getestet wurden.

Das optimale Verhältnis von Nesquehonit:Wasser wurde in der Literatur nicht angegeben und musste deshalb in der eigenen Arbeit erprobt werden. In jedem Falle wurde es so eingestellt, dass ungelöster Nesquehonit im Autoklav verblieb.

Charakterisierung: Zur Charakterisierung des Produktes wurden zwei Methoden verwendet. Mittels einer mobilen Ramansonde wurde *in situ* das Ramanspektrum während der Synthese unter Druck verfolgt. Dies setzt voraus, dass am Boden des Autoklavs ein Fenster eingebaut werden konnte, durch welches die Spektren aufgenommen werden konnten.

Um die erhaltene Phase näher zu charakterisieren, sollte weiterhin die Röntgenpulverdiffraktometrie angewendet werden. Da die Probe für diese Charakterisierungsmethode nicht im Edelstahlautoklav verbleiben konnte, wurde die Probe im Autoklav bei sehr tiefen Temperaturen eingefroren und aus dem Autoklav entnommen. Das Einfrieren sollte die Stabilität bei Normaldruck gewährleisten.

5.4.2 Versuchsaufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Versuchsaufbauten und Möglichkeiten zur Herstellung von Magnesiumhydrogencarbonat, welche im Folgenden näher erläutert und bewertet werden, getestet.

Druckanlage mit kleinem Autoklav: Der Aufbau der Druckanlage mit dem kleinen Autoklav ist in Abb. 5.26 dargestellt. Das CO₂ wurde durch eine CO₂-Steigrohrflasche bereitgestellt. Mit einer HPLC-Pumpe konnte der CO₂-Druck mit einer Genauigkeit von 2 bar kontrolliert und geregelt werden. Der Probeautoklav, welcher aus einer präparativen HPLC-Säule mit Fritten bzw. Saphirfenster bestand und einen Innendurchmesser von 20 mm und eine Länge von 50 mm aufwies (Abb. 5.27), wurde durch Eintauchen in ein mit Ethanol gefülltes Doppelmantelgefäß auf 0°C gekühlt (AV 9, 12, 15, 17-36, Abb. 5.28). Da die Zuleitung zum Autoklav aus einer dünnen, flexiblen 1/16-Zoll Edelstahlkapillare bestand, konnte der Autoklav zum Messen von Ramanspektren aus dem Doppelmantelgefäß genommen werden, um die Ramanmessung durch ein Fenster am Boden vornehmen zu können.

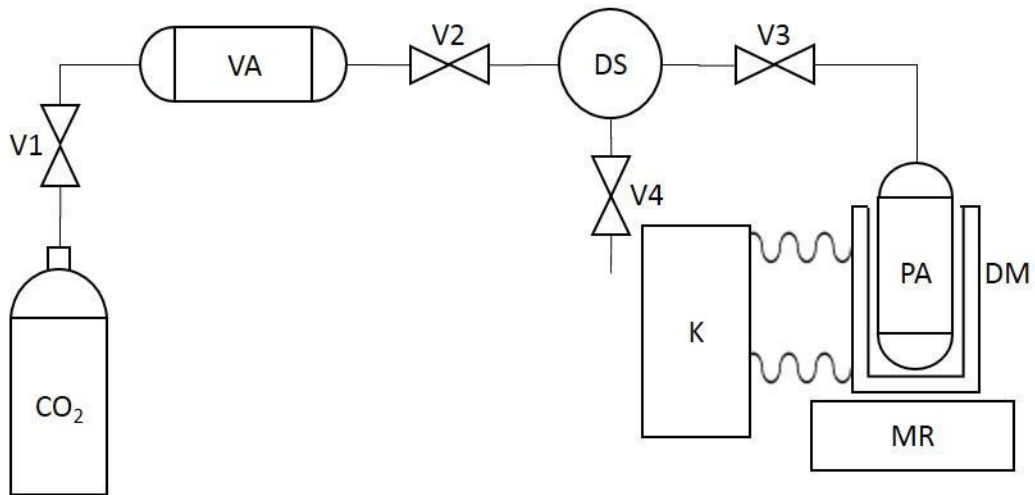


Abb. 5.26: Schematische Darstellung der Druckanlage mit kleinem Autoklav. V1 – V4: Absperrventile, VA: Vorautoklav, DS: Drucksensor der HPLC-Pumpe, PA: Probeautoklav, DM: mit Ethanol gefülltes Doppelmantelgefäß zur Kühlung, MR: Magnetrührplatte, K: Kryostat.

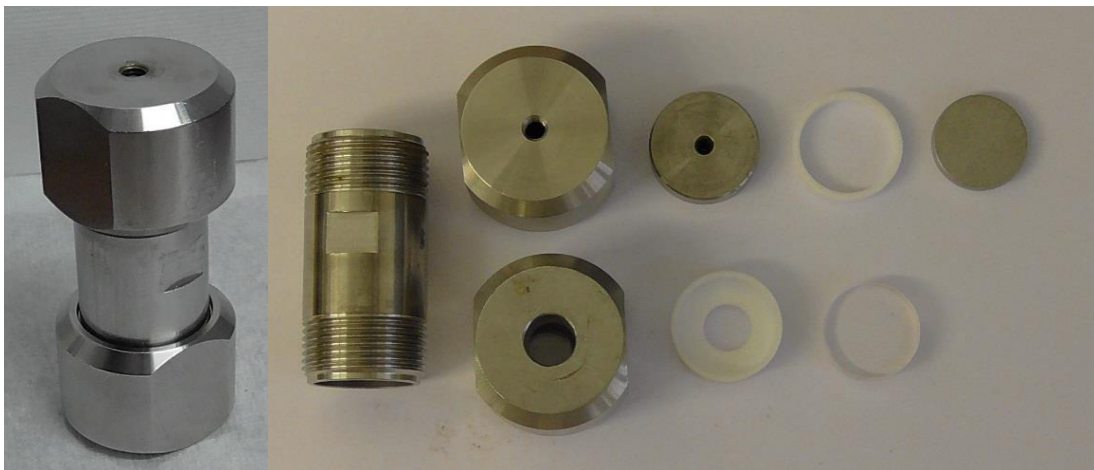


Abb. 5.27: Aufbau eines kleinen Autoklavs: zylindrischer Körper, Autoklavkappen, Abstandshalter, Dichtringe, Fritte bzw. Saphirfenster.

Um eine Kühlung auch während der Ramanmessung zu gewährleisten, wurde der Autoklav in ersten Versuchen (AV 1, 3) mittels einer umschließenden Kühlschlange gekühlt (Abb. 5.28, rechts). Diese Variante erwies sich jedoch nicht als zweckmäßig, denn der Autoklav konnte damit nur durch Öffnen der oberen Kappe von der Kühlschlange getrennt werden. Damit war ein schneller Ausbau und das Kühlen des Autoklaven auf sehr tiefe Temperaturen nicht möglich.



Abb. 5.28: Druckanlage mit kleinem Autoklav: Kühlung des Autoklavs im Doppelmantelgefäß (links) und mittels Kühlschlange während der Ramanmessung (rechts).

Die Durchmischung der Probe sollte mittels eines Magnetrührers am Boden des aufrecht stehenden Autoklavs erfolgen. Dabei ergaben sich zwei Probleme: zum einen musste der Magnetrührer aufgrund des Durchmessers des Autoklavs sehr klein sein, sodass nicht sichergestellt werden konnte, dass die Suspension vollständig vermischt wurde. Außerdem störte der am Boden liegende Rührer teilweise die Ramanmessungen.

Zum Einfrieren der Probe wurde der Autoklav in eine Kühlbox (Abb. 5.29) getaucht, von der Druckanlage vor Ventil V3 (Abb. 5.26) getrennt und mit der Kühlbox in die Gefriertruhe überführt. Nach dem vollständigen Einfrieren wurde der Autoklav geöffnet und die feste Probe zur Analyse für die XRPD entnommen. Das Entnehmen erwies sich als kompliziert, da die Probe an dem Autoklav festgefroren war, und deshalb die Probe, ohne diese aufzutauen, herausgekratzt werden musste.

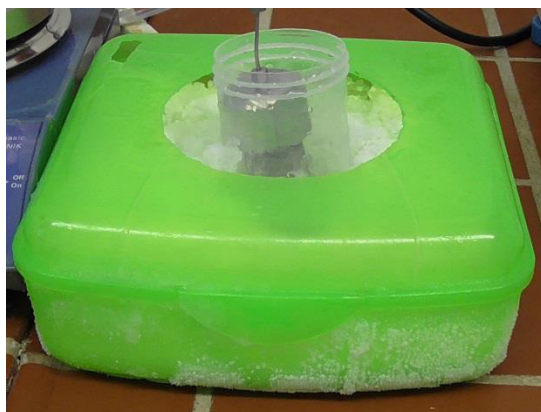


Abb. 5.29: Kühlbox zum Einfrieren und Transport der Probe zur Tiefkühltruhe. Die Box wurde mit einer eutektischen NaCl-Eis-Mischung gefüllt, welche das mit EtOH gefüllte Behältnis für den Autoklav kühlt.

Versuche mit Probetiegel: Um das Entnehmen der Probe bei sehr tiefen Temperaturen zu gewährleisten wurden in AV 26 – AV 36 mit sehr kleinen Probemengen in Probetiegeln, welche in den kleinen Autoklav eingebracht wurden, gearbeitet und auf eine Vermischung durch Rühren verzichtet. Da sich die Probe nur auf diesem Tiegel befand, fror sie nicht an dem Autoklav fest und konnte deshalb gut entnommen werden. Ein Probetiegel aus Aluminium erwies sich jedoch als ungeeignet (AV 26 – 29, Abb. 5.30, links), denn die Probe fror in diesem Tiegel fest, sodass sie für die XRPD-Analyse nicht aus dem Probetiegel entnommen werden konnte. Beim Einfrieren bildete sich außerdem eine unebene Oberfläche, sodass eine exakte Fokussierung des Röntgenstrahls direkt auf die Oberfläche der Probe im Aluminiumtiegel nicht möglich war.

In den folgenden Versuchen (AV 31-36) wurde deshalb ein Probetiegel aus Teflonfolie verwendet (Abb. 5.30). Die dünne Folie ermöglichte es, die fest eingefrorene Probe aus dem Autoklav zu entnehmen, aus dem Folienbehälter herauszudrücken und in der Gefriertruhe zu mörsern, sodass im Anschluss die pulverförmige Probe mittels XRPD charakterisiert werden konnte.



Abb. 5.30: Probetiegel aus Aluminium (links) und aus Teflonfolie (rechts).

Versuche mit Trockeneis: In AV 2 und AV 4 wurde versucht, die Umsetzung ganz ohne Druckanlage durchzuführen und den CO₂-Druck durch Einwiegen von Trockeneis und anschließend schnellem Verschließen des kleinen Autoklavs zu testen. Als Vorteil ergibt sich die flexible Handhabung des Autoklavs, da dieser an keiner Druckleitung angeschlossen ist. Allerdings erwies sich die genaue CO₂-Einwaage als problematisch, da während der Einwaage und des Verschließens des Autoklavs CO₂ entwich. Außerdem war damit eine Druckkontrolle nicht möglich, sodass undichte Stellen nicht erkannt werden konnten.

Versuche mit großem Autoklav: Mit dem Ziel, die Durchmischung zu verbessern, wurden weitere Versuche mit einem großen Autoklav (Fa. Berghof, BR300, V = 300 mL, Edelstahl), in welchem die Durchmischung mittels eines Propellerrührers stattfand, durchgeführt (AV 11, 13, 14, 16). Abb. 5.31 zeigt den Versuchsaufbau. Das CO₂ wird ebenfalls aus einer Steigrohrflasche bereitgestellt. Alle Versuche mit dieser Versuchsanlage fanden bei einem CO₂-Druck von ca. 60 bar statt, was dem

Flaschendruck entspricht. Eine *in situ*-Messung mittels Ramanspektroskopie war in diesem Autoklav nicht möglich. Die Kühlung des Autoklavs auf ca. 0°C erfolgte, indem der Autoklav in einen mit Eis gefüllten Behälter gestellt wurde.

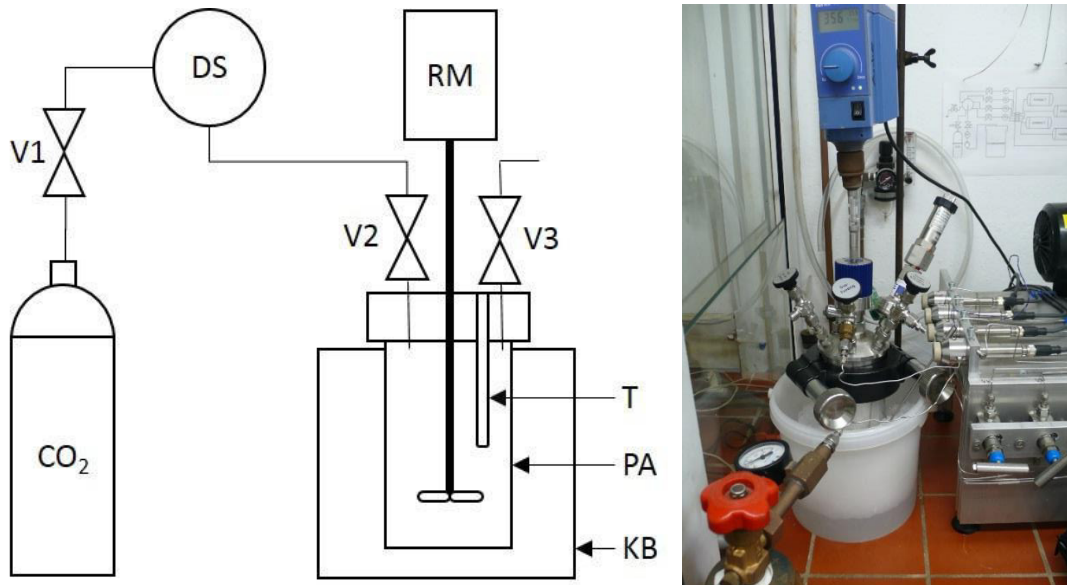


Abb. 5.31: Druckanlage mit großem Autoklav. V1-V3: Absperrventile, DS: Drucksensor, RM: Motor des Propellerrührers, T: Temperatursensor, PA: Probeautoklav, KB: mit Eis gefüllter Kühlbehälter.

Zum Einfrieren der Probe bei sehr tiefen Temperaturen wurde der Autoklav in einen Eimer mit einer Kältemischung aus Ethanol-Trockeneis gestellt. Nach ca. 30 min wurde dieser abgekühlte Autoklav geöffnet. Das Öffnen erwies sich als kompliziert, da in dem Moment der Druckminderung eine zusätzliche Abkühlung stattfand, welche dazu führte, dass im Autoklav festes CO₂ entstand, wodurch der Rührer festfror.



Abb. 5.32: Probe im großen Autoklav: beim Öffnen des Autoklavs Probleme durch Bildung von festem CO₂ (links) und festgefrorene Probe (rechts).

Die Lagerung des geöffneten Autoklavs erfolge wiederum in der Gefriertruhe bei ca. -70°C . Dort wurde die Probe für die XRPD-Untersuchung entnommen. Auch hier war die Probe sehr fest gefroren, sodass sie teilweise mit Hammer und Meißel herausgeschlagen werden musste.

5.4.3 Methoden zur Phasencharakterisierung und Probleme bei der Charakterisierung

Ramanspektroskopie: Zur *in situ*-Beobachtung der Probe wurden bei einigen Versuchen Ramanspektren mittels einer mobilen Ramansonde des Gerätes innoRAM™ aufgenommen. Es wurde auf die Veränderung der Carbonatbande des Nesquehonits bei 1100 cm^{-1} geachtet, denn im Fall der Bildung einer neuen hydrogencarbonathaltigen Phase müsste sich diese Bande zu niedrigeren Wellenzahlen verschieben. Im Rahmen der *in situ*-Ramanspektroskopie traten jedoch einige Probleme auf, die die Messung und Auswertung der Ramanspektren erschwerten:

- Die Fokussierung des Laserstrahls in dem Autoklav war teilweise problematisch, insbesondere hat der Magnetrührer gestört.
- Das Saphirfenster war teilweise mit Feuchtigkeit aus der Luft beschlagen oder leicht vereist. Es wurde zwar darauf geachtet vor jeder Messung diese Feuchtigkeit zu entfernen, allerdings ist nicht auszuschließen, dass die Messung dadurch beeinflusst wurde.
- Das zur Verfügung stehende Ramanspektrometer weist eine Auflösung von $3,5\text{ cm}^{-1}$ auf, sodass Banden bei wenig verschiedenen Wellenzahlen nicht unterschieden werden können.

Röntgenpulverdiffraktometrie: Die XRPD-Messungen mussten bei tiefen Temperaturen stattfinden, da das Produkt oberhalb 0°C bei Normaldruck CO_2 freisetzt und damit nicht stabil ist. Um die Proben während der Messung zu kühlen, wurde ein Kühlblock, dessen Aufbau in Abb. 5.33 dargestellt ist, verwendet. Die Probenpräparation wurde bei -70°C in einer Tiefkühltruhe vorgenommen. Dabei war es nur bedingt möglich ein gutes Pulver einheitlicher Korngröße zu erhalten. Dies erklärt die Probleme bei der Auswertung der Diffraktogramme aufgrund von schwieriger Fokussierung während der Messung sowie durch Textureffekte.

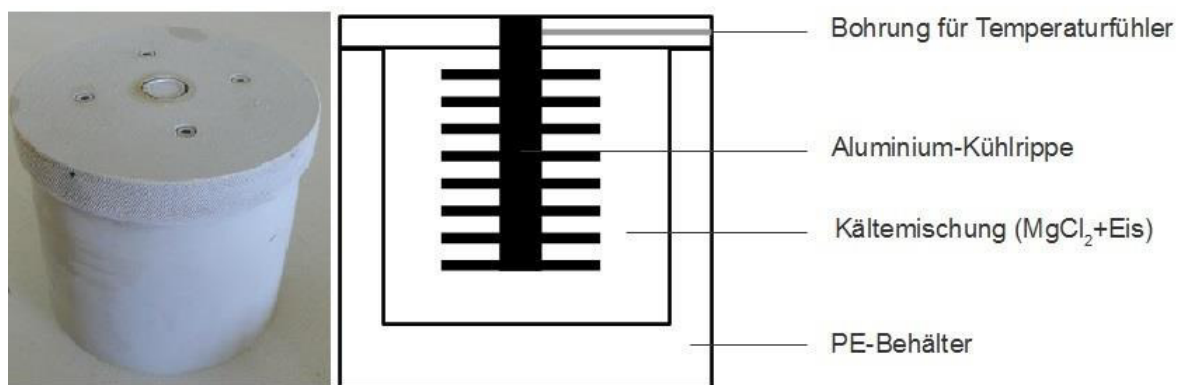


Abb. 5.33: Kühlblock für XRPD-Messung.

Die pulverige Probe wurde auf den in der Kühltruhe vorgekühlten Probenträger gegeben. In den Versuchen (AV 1 – 34) wurde eine Folie über den Kühlblock gespannt, um eine Eisbildung direkt auf der Probe zu verhindern. Allerdings ergaben sich damit zwei Probleme: Die Folie verursacht selbst einen Reflex im Diffraktogramm und im Laufe der Messung bildet sich auch auf der Folie Eis, welches mit detektiert wird. Durch den Höhenunterschied der Probe unter der Folie und dem Eis auf der Folie kommt es außerdem zur Verschiebung bzw. Aufsplittung der Eisreflexe, was eine Auswertung des Diffraktogramms erheblich erschwert (Abb. A.7). Deshalb wurde eine Kappe entwickelt, welche eine Eisbildung auf der Probe zuverlässig abhält. Diese kuppelartige Kappe besteht aus einem halbrunden Kunststoffgestell, auf welches eine röntgenamorphe Folie gespannt wurde. Die Kappe auf dem Kühlblock ist in Abb. 5.34 dargestellt.

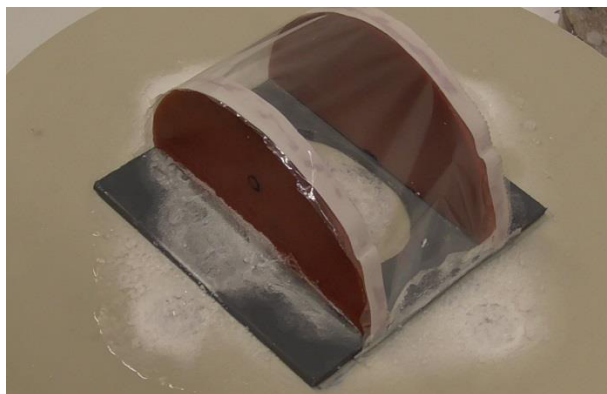


Abb. 5.34: Probekappe zur Vermeidung von Eisbildung auf Kühlblock für XRPD-Messung.

5.4.4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Eine ausführliche Auflistung aller Versuche ist im Anhang A3 in Tabelle A.22 zu finden.

In den Autoklavversuchen 1, 3, 9 und 17 konnte mittels der *in situ*-Ramanspektroskopie das Auftreten einer neuen Bande bei 1056 – 1059 cm^{-1} beobachtet werden (Abb. 5.35). Gleichzeitig nahm die Intensität der Carbonatbande des Nesquehonits bei ca. 1100 cm^{-1} signifikant ab, wie am Beispiel von AV 1 in Abb. 5.36 deutlich wird. Dies zeigt, dass eine Reaktion innerhalb der gewählten Versuchsdauer stattgefunden hat. Die neue Bande wurde wahrscheinlich durch die symmetrische Schwingung von Hydrogencarbonationen verursacht [Rudo 2008]. Genauere Angaben, ob die Hydrogencarbonationen im Feststoff oder in Lösung vorliegen, konnten jedoch nicht getroffen werden.

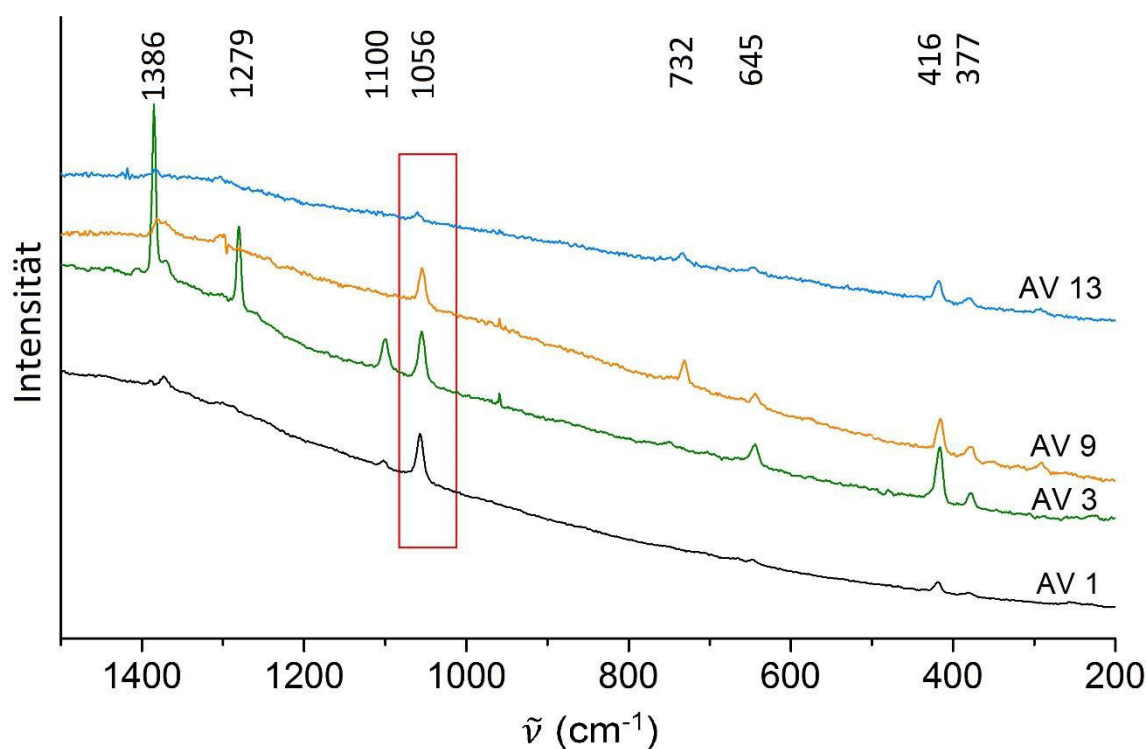


Abb. 5.35: Ausgewählte *in situ*-Ramanspektren der AV 1, 3, 9, 13 mit Hydrogencarbonatbande. Bandenzuordnung: 1386 cm^{-1} , 1279 cm^{-1} – gasförmiges CO_2 , 1100 cm^{-1} – C-O-Valenzschwingung von Nesquehonit, 1056 cm^{-1} – C-O-Valenzschwingung von HCO_3^- , 732 cm^{-1} , 645 cm^{-1} , 416 cm^{-1} , 377 cm^{-1} – Banden durch Saphirfenster [Müll 2013b; Müll 2013a]. Messbedingungen: AV 1: 0°C, 30 bar, 5000 ms, 20 Scans; AV 3: 0°C, 36 bar, 5000 ms, 100 Scans; AV 9: 46 bar, 5000 ms, 50 Scans; AV 17: 18 bar, 5000 ms, 10 Scans.

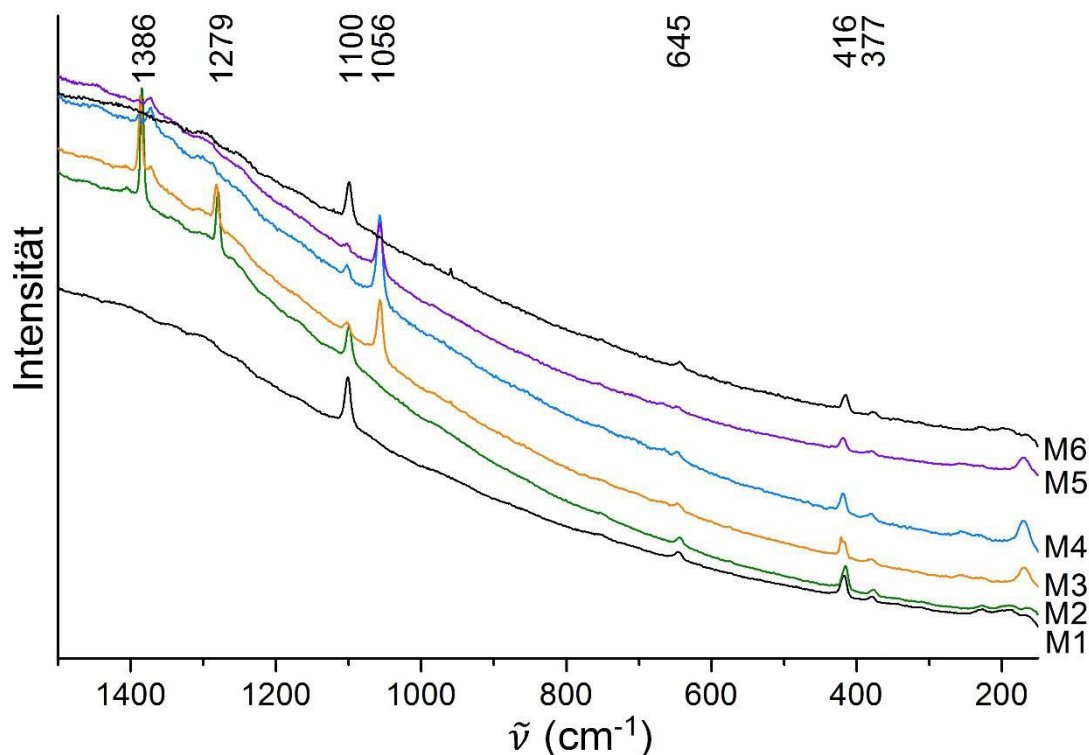


Abb. 5.36: In situ-Ramanspektren von AV 1 nach verschiedenen Versuchszeiten. Bandenzuordnung: 1386 cm^{-1} , 1279 cm^{-1} – gasförmiges CO_2 , 1100 cm^{-1} – C-O-Valenzschwingung von Nesquehonit, 1056 cm^{-1} – C-O-Valenzschwingung von HCO_3^- , 645 cm^{-1} , 416 cm^{-1} , 377 cm^{-1} – Banden durch Saphirfenster [Müll 2013b; Müll 2013a]. Messbedingungen: M1: Nesquehonit in Wasser ohne CO_2 , RT, Normaldruck, 5000 ms, 50 Scans; M2: unmittelbar nach Anlegen des CO_2 -Drucks, 0°C , 56 bar, 5000 ms, 50 Scans; M3: Versuchstag 3, 0°C , 36 bar, 5000 ms, 20 Scans; M4: Versuchstag 4, 0°C , 30 bar, 5000 ms, 20 Scans; M5: Versuchstag 5, 0°C , 1,8 bar, 5000 ms, 20 Scans; M6: Versuchstag 5 – nach Beendigung des Versuchs, 0°C , Normaldruck, 5000 ms, 20 Scans.

In den Röntgenpulverdiffraktogrammen der Proben aus den Autoklavversuchen sind bei einigen Versuchen Reflexe erkennbar, welche sich keinem bekannten Magnesiumcarbonat zuordnen lassen. Im Anhang A3 sind Röntgenpulverdiffraktogramme der Autoklavversuche, in welchen neue Reflexe auftraten, zu finden. Nicht alle neuen Reflexe traten bei allen Autoklavversuchen gleichermaßen auf. Bei den meisten Autoklavversuchen (AV 1, 3, 9, 11, 12, 18, 28 und 31 – 36) zeigen sich unbekannte Reflexe stets an den gleichen Positionen, welche in den Abb. A.8 bis Abb. A.12 mit X1 gekennzeichnet sind und auf die Bildung der gleichen unbekannten Phase in diesen Versuchen hindeuten.⁵ Bei den ersten Versuchen (AV 1 – AV 34) gab es während der Messungen auf dem Kühlblock verschiedene Möglichkeiten der Eisbildung: in der Probe selbst und auf der Folie des Kühlblocks. Der Höhenunterschied dieses Eises führte zu einer Aufspaltung der

⁵ In AV 13, 17 und 20 wurden Reflexe bei anderen Winkeln gefunden (X2 in Abb. A.9 und Abb. A.10). Bei späteren Versuchen, konnten diese jedoch nicht reproduziert werden. Eventuell stellt die im Nachhinein festgestellte Verunreinigung des Nesquehonits mit NaNO_3 in AV 13 und 17 die Ursache für diese andere Phase dar (Tabelle A.22). Ein Versuch der Zuordnung von X2 zu einer nitrathaltigen Phase schlug jedoch fehl.

Eisreflexe im Diffraktogramm. Dies erschwerte die Auswertung dahingehend, als dass die Beurteilung, welche Reflexe von Eis und welche von anderen Phasen verursacht wurden, praktisch unmöglich war. Bei den Versuchen AV 35 und AV 36 mit der Probekappe auf dem Kühlblock, konnte dieses Problem schließlich umgangen werden. Wie in Abb. A.12 am Beispiel von AV 36 gezeigt, findet man auch hier neue Reflexe, welche auf eine unbekannte Phase hindeuten. Die während der Erwärmung des Kühlblocks aufgenommenen Pulverdiffraktogramme der Probe von AV 36 (Abb. A.12) zeigen, dass die mit X1 gekennzeichneten Reflexe alle gleichzeitig bei der Erwärmung des Kühlblocks bei ca. -4°C verschwinden. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass all diese Reflexe von ein und derselben Phase verursacht wurden.

Zur weiteren Klärung wurde AV 37 als Vergleichsversuch durchgeführt, indem CO_2 in reines Wasser bei 0°C gedrückt und dieses anschließend in der Kühltruhe bei -70°C eingefroren, aus dem Autoklav entnommen, in der Kälte gemörsert und ebenfalls mithilfe des Kühlblocks mittels XRPD gemessen wurde. Auch hier sind Reflexe zu erkennen, welche bei den gleichen 2θ -Winkeln, wie bei X1 liegen (Abb. A.13). Demnach muss bei den Autoklavversuchen, bei welchen sich Reflexe der unbekannten Phase X1 zuordnen lassen, CO_2 -Clathrat entstanden sein. Die Reflexlagen von X1 passen zu einigen Reflexen des berechneten Pulverdiffraktogramms nach Udachin, Ratcliffe und Ripmeester [Udac 2001] (Abb. 5.24 und Abb. A.13). Starke Textureffekte (vgl. Abb. A.13 M1 und M4) führen zu fehlenden Reflexen. Die leichte Verschiebung der Reflexlagen lässt sich durch eine wahrscheinlich etwas abweichende Zusammensetzung des CO_2 -Clathrats im Vergleich zur nach Udachin, Ratcliffe und Ripmeester publizierten Zusammensetzung [Udac 2001] erklären.

Damit zeigen die Versuche, dass sich kein Magnesiumhydrogencarbonat bei der Reaktion von Nesquehonit mit CO_2 bei CO_2 -Drücken von 18 – 56 bar bildet, sondern feste CO_2 -Clathrat-Hydrate entstehen. Im Phasengemisch CO_2 -Clathrat, Eis, Nesquehonit ist der CO_2 -Gehalt natürlich gegenüber reinem Nesquehonit erhöht, was das Ergebnis des erhöhten CO_2 :Mg-Verhältnis bei analogen Versuchen in der Literatur [Haeh 1924c; Poni 1960] erklärt.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Autoklavversuche 21 – 24, bei welchen Aceton zugegeben wurde, zeigen neben Reflexen, die Eis und Nesquehonit zugeordnet werden können, viele weitere unbekannte Reflexe, welche nur teilweise reproduzierbar sind (Abb. A.14). Einige dieser Reflexe treten auch beim Autoklavversuch 25, bei welchem kein Magnesiumsalz zugegeben wurde, auf. Somit sind bei den Versuchen 21 – 25 wahrscheinlich Aceton-Hydrate bzw. CO_2 -Aceton-Clathrate entstanden [Wils 1963; Maek 2011]. Andere Reflexe der Autoklavversuche 21 – 24 könnten auch durch bisher unbekannte magnesiumhaltige Phasen verursacht worden sein. Eine eindeutige

Reproduktion und Aufklärung der neu entstandenen Phasen gelang mit dem gewählten Versuchsaufbau jedoch nicht.

5.5 Versuch zur Darstellung von $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HCO}_3)_3]\text{Cl}$

Bei dem Versuch die Vorschrift zur Synthese von $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HCO}_3)_3]\text{Cl}$ nach Dinnebier und Jansen [Dinn 2008] nachzuvollziehen, wurden 0,1741 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($m = 0,0397 \text{ mol/kg}(\text{H}_2\text{O})$), 0,2104 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,0132 \text{ mol/kg}(\text{H}_2\text{O})$) in 75,0 g H_2O , was dem in der Literatur beschriebenen Verhältnis entspricht, vorgelegt und diese Suspension zwei Tage bei Raumtemperatur in einem Autoklav geschüttelt. Anschließend wurde der Autoklav 24 h auf 100°C erhitzt. Dabei kam es nicht zur Auflösung des Feststoffs. Nach dem Erhitzen wurde das Gefäß geöffnet und vier Tage an Luft bei Raumtemperatur gelagert. Schließlich wurde der Niederschlag abfiltriert und mittels XRPD charakterisiert.

Der Zeitpunkt der CO_2 -Aufnahme wird von Dinnebier und Jansen [Dinn 2008] nicht erwähnt, jedoch ist dieser für die Hydrogencarbonatbildung nötig. Deshalb wurde im eigenen Versuch die Suspension nach dem Erhitzen an Luft und nicht im Exsikkator gelagert.

Bei dem mittels XRPD charakterisierten Feststoff handelte es sich nach wie vor um reines $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Abb. 5.37). Es gab keinen Hinweis auf die Bildung eines carbonat- bzw. hydrogencarbonathaltigen Magnesiumchlorids. Dies entspricht den Erwartungen entsprechend des Phasendiagramms $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Oest 2009] bei den hier vorgegebenen Konzentrationen $m(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 0,0397 \text{ mol/kg}(\text{H}_2\text{O})$ und $m(\text{MgCl}_2) = 0,0132 \text{ mol/kg}(\text{H}_2\text{O})$ [Dinn 2010; Oest 2009]. Der Versuch wurde an dieser Stelle abgebrochen, weil eine Lagerung von reinem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bei 35°C , wie es in der Vorschrift nach Dinnebier und Jansen angegeben ist, nicht zur Bildung einer chloridhaltigen Phase führen kann. Die Bildungsbedingungen für die beschriebene hydrogencarbonathaltige Phase bleiben also unklar.

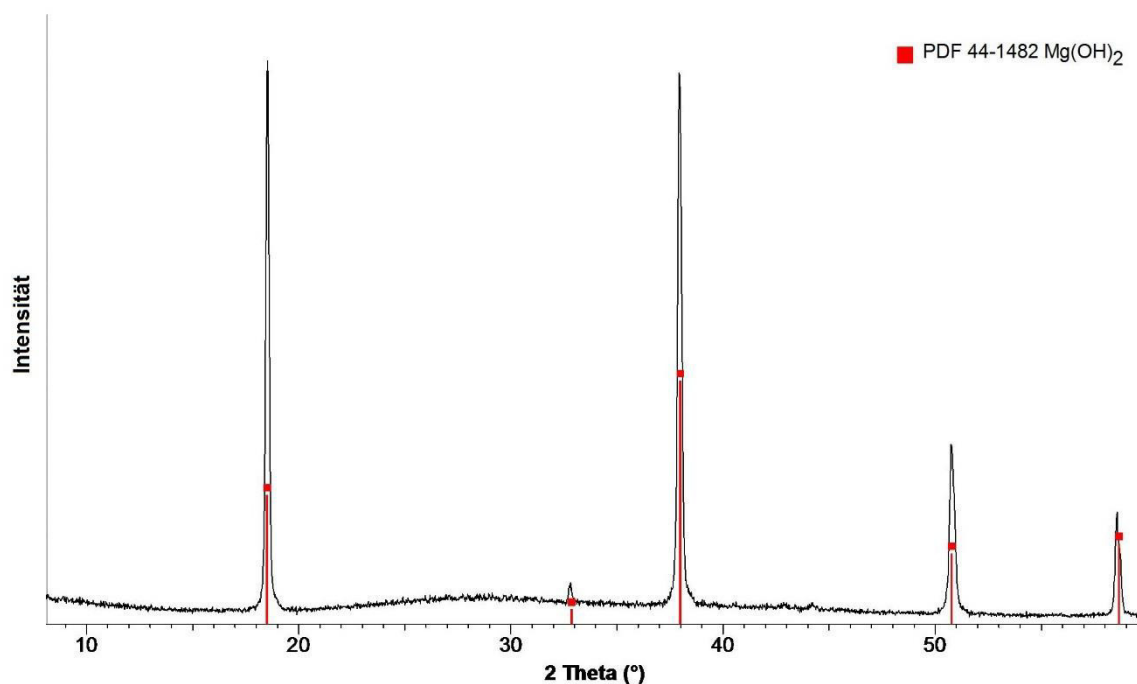


Abb. 5.37: XRPD-Aufnahme vom Produkt beim Versuch der Synthese von $[Mg_2(H_2O)_6(HCO_3)_3]Cl$. Messbedingungen: Cu-K α -Strahlung, Messbereich: 5-70° 2 θ , Schrittweite: 0,0175°, Zählrate: 0,2 s.

5.6 $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$

5.6.1 Darstellung und Charakterisierung $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$

Der in dieser Arbeit hauptsächlich genutzte Weg⁶ zur Synthese von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ beruht auf den Angaben von Schmidt [Schm 1960]: Zu 200 g einer 5,5 molalen $MgCl_2$ -Lösung wurde 1 g MgO gegeben. Die Suspension wurde ca. 30 min gerührt und anschließend das nicht gelöste MgO abfiltriert. In die Lösung wurde bei Raumtemperatur unter Rühren für 24 h CO_2 eingeleitet. Zur weiteren Charakterisierung wurde dann das feste Produkt abfiltriert.

Die Charakterisierung des ungewaschenen Produktes mittels XRPD ergab eine Übereinstimmung mit der Referenz PDF 21-1254 für $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ [Schm 1964] (Abb. 5.38, a)). Das Röntgenpulverdiffraktogramm weist auch nach 19 Monaten das gleiche Reflexmuster auf (Abb. 5.38, b)), d.h. das Produkt hat sich nicht verändert. Wenn das Produkt hingegen mit Ethanol gewaschen wurde, beginnt bereits nach einigen Tagen die Zersetzung zu Chlorartinit,

⁶ Die Möglichkeiten der Synthese von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ mit $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ nach Gloß [Gloß 1937] bzw. mit $3MgCl_2 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ nach Serow [Sero 1963] in konzentrierten CO_2 -gesättigten $MgCl_2$ -Lösungen konnten ebenfalls nachvollzogen werden.

$\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁷ (Abb. 5.38, c), d)). Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Angaben von Gloß [Gloß 1937].

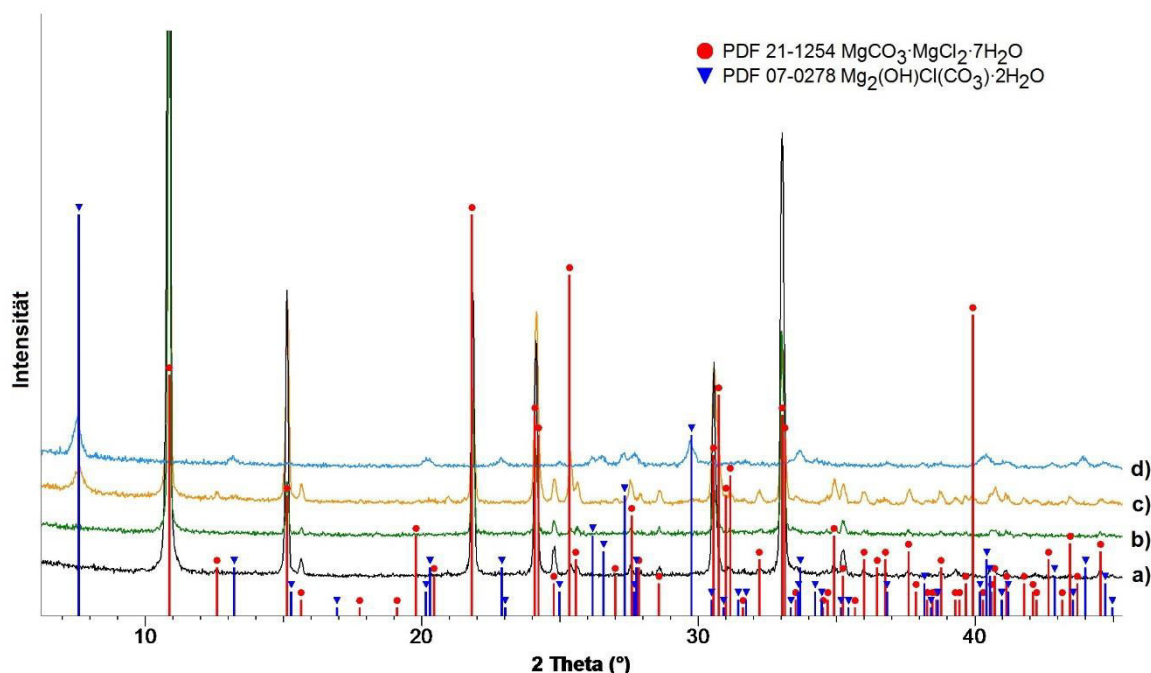


Abb. 5.38: XRPD-Aufnahmen von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. a) Ungewaschene Probe direkt nach der Herstellung, b) ungewaschene Probe nach 19 Monaten Lagerung an Luft, c) mit Ethanol gewaschene Probe nach 10 Tagen Lagerung an Luft, d) mit Ethanol gewaschene Probe nach 19 Monaten Lagerung an Luft.

Die thermische Stabilität der Phase wurde mittels TG/DTA untersucht. Die Zersetzung beginnt bereits bei Beginn des Aufheizens und erfolgt in zwei Hauptstufen, wobei H_2O , CO_2 und HCl freigesetzt werden. Dies wurde auch durch Serowy und Liebmann [Sero 1964] beobachtet. Eine exakte Zuordnung der stufenweisen Masseabgabe ist nicht möglich: Die Charakterisierung des Rückstandes bei 300°C mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zeigt, dass bei dieser Temperatur ein Gemisch aus basischen Magnesiumcarbonaten (u.a. Hydromagnesit) und amorphen Phasen vorliegt. Bei ca. 530°C ist die Masseabgabe beendet und als Rückstand verbleibt ausschließlich Magnesiumoxid. Insgesamt werden 74,3 (± 1,0) Mass-% abgegeben. Dies entspricht der theoretischen Masseabgabe von 73,6 Mass-%.

⁷ Die Zusammensetzung von Chlorartinit wird in der Literatur unterschiedlich angegeben: $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}(\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [Verg 1998] bzw. $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Sugi 2006]. Aus der Kristallstrukturanalyse wurde jedoch der Hydratwassergehalt von 2 mol pro Formeleinheit bestimmt [Sugi 2006].

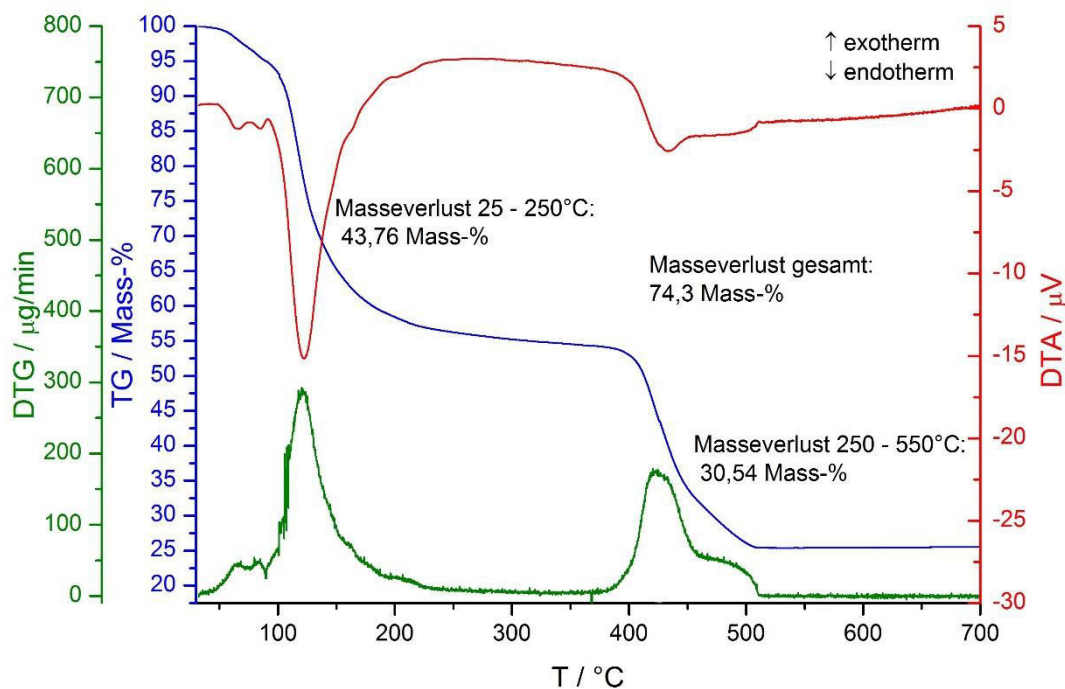


Abb. 5.39: TG/DTA von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (mit EtOH gewaschen), Heizrate: 5 K/min, Vorperiode: 30 min bei 25°C im Argon-Strom (300 mL/min).

REM-Aufnahmen des Produktes zeigen die Bildung von dünnen Nadeln mit einer Länge von ca. 50 µm und einem Durchmesser von 5 bis 10 µm, welche meist verzwingelt bzw. noch mehr verwachsen vorliegen (Abb. 5.40).

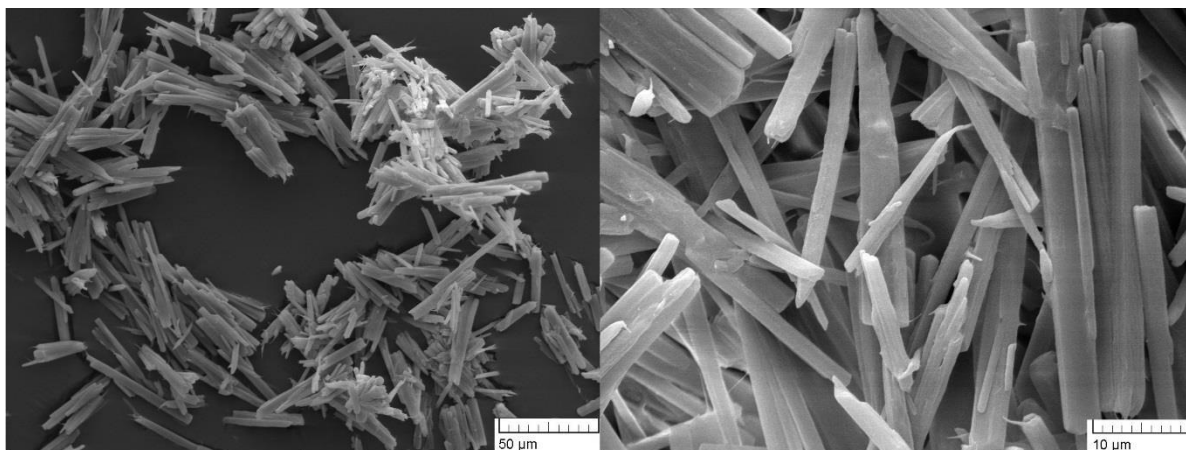


Abb. 5.40: REM-Aufnahmen von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vergrößerung 1010 x bzw. 4930 x).

Abb. 5.41 und Abb. 5.42 zeigen das FT-IR-Spektrum und das Ramanspektrum von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Daraus lässt sich ableiten, dass in der Kristallstruktur keine Hydroxidionen enthalten sind, denn dann wären Banden bei Wellenzahlen über 3500 cm^{-1} zu erwarten, wie es etwa beim basischen Zersetzungsprodukt Chlorartinit der Fall ist [Verg 1998]. Durch Vergleich mit den

Spektren von Chlorartinit und den neutralen Magnesiumcarbonaten (Tabelle 5.2) lassen sich die Banden der $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -Spektren zuordnen (Tabelle 5.3).

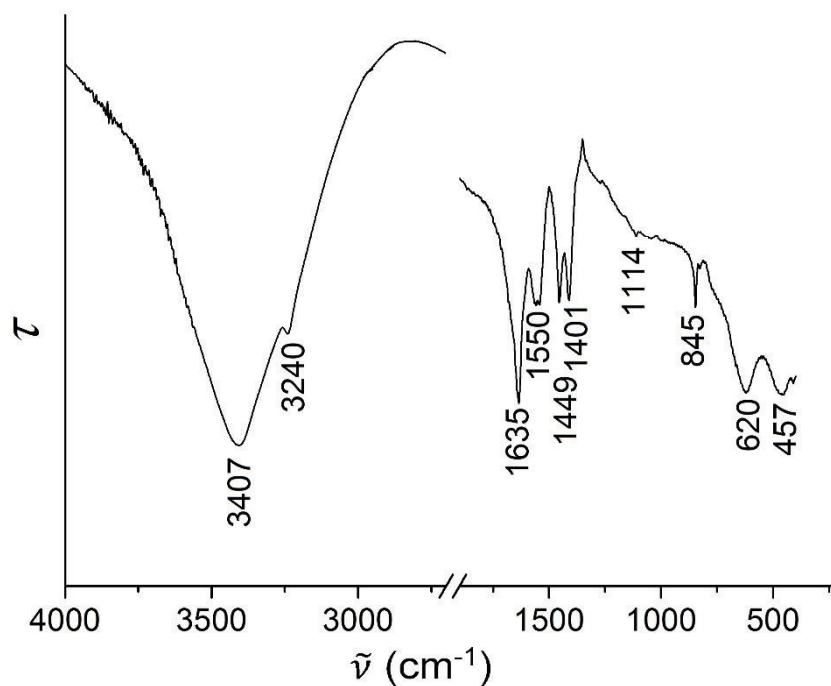


Abb. 5.41: FT-IR-Spektrum von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur.

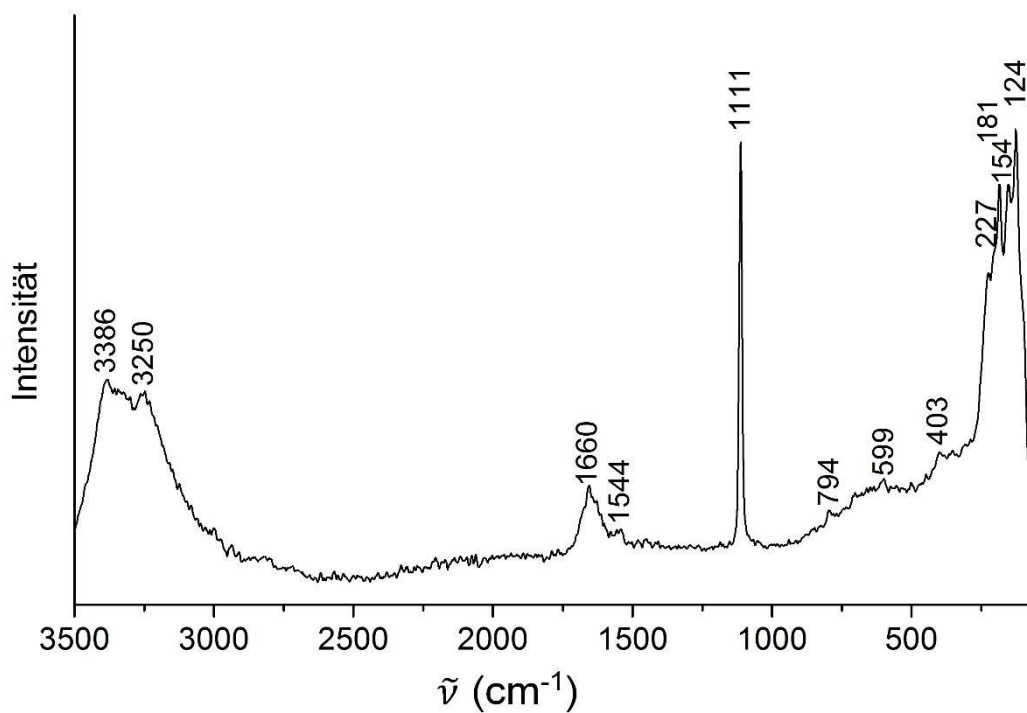


Abb. 5.42: Ramanspektrum von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur (Spektrometer: RFS 100/S).

Tabelle 5.3: Bandenzuordnung von IR- und Ramanspektren von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Chlorartinit.

$\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (eigene Probe)		natürlicher Chlorartinit		Bandenzuordnung [Cole 2003]
IR	Raman	IR [Verg 1998]	Raman (RRUFF-ID 060878 [Down 2006])	
		3720,3680	3498	$\nu(\text{OH})_{\text{OH}}$
3407, 3240	3386, 3250	3450	3402, 3159, 2929	$\nu(\text{OH})_{\text{w}}$
1635	1660	1620	1690	$\delta(\text{HOH})_{\text{w}}$
1550, 1449, 1401	1544	1530, 1445	1559, 1447	$\nu^{\text{as}}(\text{CO})$
1114	1111	1100	1117	$\nu^{\text{s}}(\text{CO})$
845	794	840	848, 798	$\gamma(\text{CO})$
620	599	705	701, 605	$\delta^{\text{as}}(\text{CO})$
457	403, 227, 181, 154, 124	510, 430	401, 254, 209	Gitterschwingungen

ν Valenzschwingung, δ Deformationsschwingung (in der Ebene), γ Deformationsschwingung aus der Ebene, w Wasserbande, OH durch Hydroxidionen verursachte Bande, s symmetrisch, as asymmetrisch

5.6.2 Kristallstruktur von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Aufgrund der geringen Kristallgröße (Abb. 5.40) und des geringen Streuvermögens musste die Strukturbestimmung aus Einkristalldaten mittels Synchrotronstrahlung bestimmt werden. Die Qualität der Kristalle und die Bedingungen der Messungen beeinträchtigte die Qualität des Datensatzes dahingehend, dass zur Strukturverfeinerung nur Reflexe bis zu dem maximalen Beugungswinkel von $\theta_{\text{max}} = 26,7^\circ$ einbezogen werden konnten. Außerdem erschwerte die Verzwillingung der Kristalle die Strukturlösung. Da die ermittelte Kristallstruktur bzgl. der Atomanordnung, -abstände, -winkel und Auslenkungsparameter jedoch chemisch sinnvoll ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Lösung prinzipiell stimmt, aber die Atompositionen nicht besonders genau sind. Details zur Kristallstrukturbestimmung sind im Anhang A1.5 aufgeführt.

Die monokline Kristallstruktur von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit der Raumgruppe C1c1 sowie die von Schmittler [Schm 1964] gefundenen Gitterparameter wurden bestätigt. $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ weist entlang der c-Achse Doppelketten von leicht verzerrten eckenverknüpften MgO -Oktaedern (Mg-O -Abstand: 2,014 – 2,192 Å) auf (Abb. 5.43, Abb. 5.44, links). Die Chloridionen liegen zwischen diesen

Doppelketten. Es gibt zwei kristallographisch unterscheidbare Magnesiumionen. Mg1 wird von drei Wassermolekülen sowie von zwei Carbonateinheiten, wovon eine bidentat (über O2 und O6) und die andere monodentat (über O9) gebunden ist, koordiniert. Das zweite Magnesiumion wird von vier Wassermolekülen sowie zwei monodentat gebundenen Carbonateinheiten (über O2 bzw. O6) koordiniert. Alle Carbonateinheiten sind kristallographisch identisch und weisen eine C_s -Geometrie auf, da sie zwar planar sind, aber die C-O-Bindungslängen sich unterscheiden (C1-O9: 1,277 Å, C1-O2: 1,285 Å, C1-O6: 1,305 Å). Die Carbonateinheiten werden jeweils von drei Magnesiumionen koordiniert: monodentat an Mg1, bidentat an Mg1' sowie monodentat an Mg2. Damit werden die Doppelketten zusätzlich stabilisiert.

Die Positionen der Wasserstoffatome H1A und H3B werden durch kurze Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen O9 (H1A-O9: 1,939 Å) bzw. O4 (H3B-O4: 2,383 Å) und die anderen Wasserstoffatome durch die Wechselwirkungen mit den Chloridionen (Abstand: 2,313 – 2,672 Å) stabilisiert. Dadurch entsteht die räumliche Vernetzung in der Struktur (Abb. 5.44, rechts: grau gestrichelte Linien). Im Gegensatz zum Nesquehonit gibt es in der $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ -Struktur keine freien Wassermoleküle zwischen den Doppelketten.

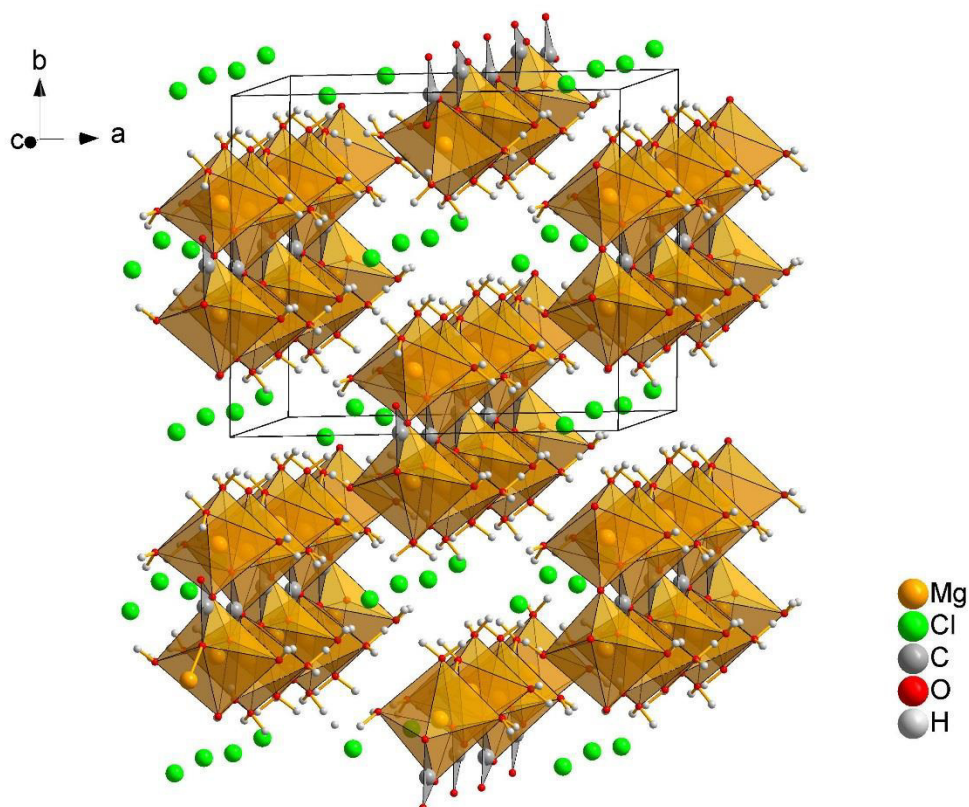


Abb. 5.43: Kristallstruktur von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$.

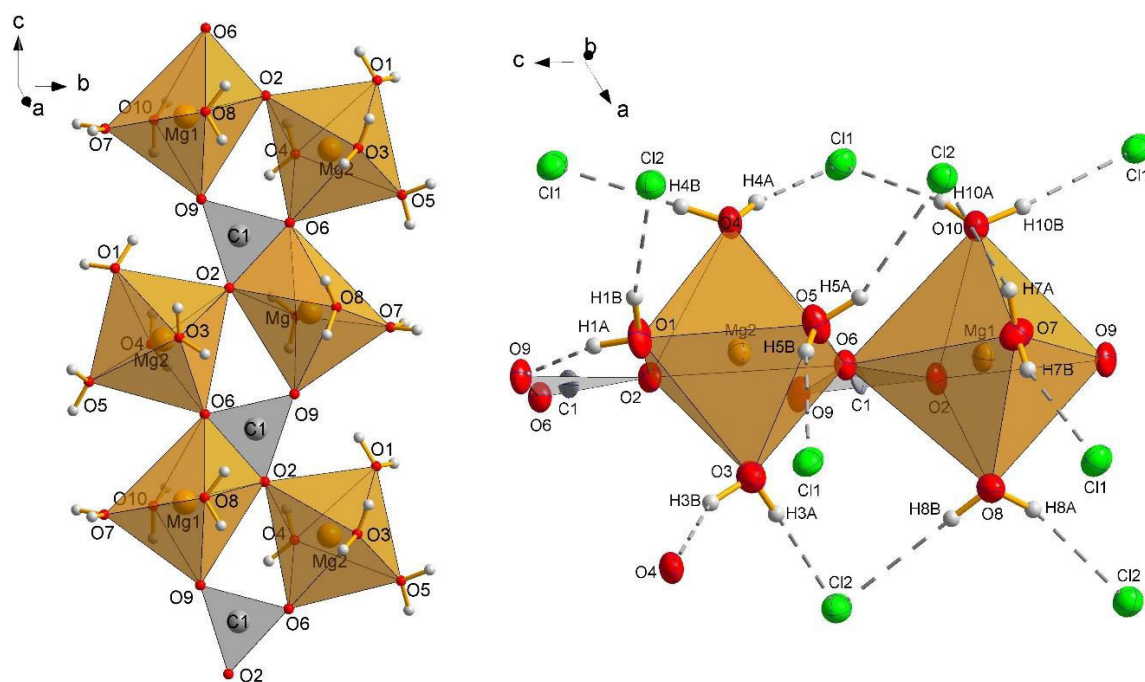


Abb. 5.44: Ausschnitte der Kristallstruktur von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zur Darstellung der Koordination der Atome.

5.7 $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

5.7.1 Synthese von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Die Synthesevorschrift wurde aus den Angaben von Fernandes, Tellgren und Olovson [Fern 1988] für $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ abgeleitet.

Zunächst wurde eine Lösung aus 9,043 g Cs_2CO_3 und 22,120 g Wasser hergestellt und für drei Stunden CO_2 eingeleitet, sodass eine CsHCO_3 -Lösung entstand. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung aus 1,401 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 2,643 g Wasser gegeben und in einem verschlossenen Gefäß gelagert. In der zunächst klaren Lösung bildeten sich nach etwa zwei Tagen Kristalle. Diese wurden abfiltriert und mittels XRPD charakterisiert.

Die restliche Lösung wurde für weitere 14 Tage in einem verschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur gelagert. In diesem Zeitraum kam es zur weiteren Bildung von Kristallen. Diese wurden ebenfalls abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und mittels XRPD charakterisiert.

5.7.2 Charakterisierung von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Der nach zwei Tagen gebildete Feststoff war ein Gemisch aus Nesquehonit und einer unbekannten Phase, wie mittels XRPD nachgewiesen werden konnte (Abb. 5.45, a)). Nach weiteren 14 Tagen wurde nur die unbekannte Phase erhalten (Abb. 5.45, b)).

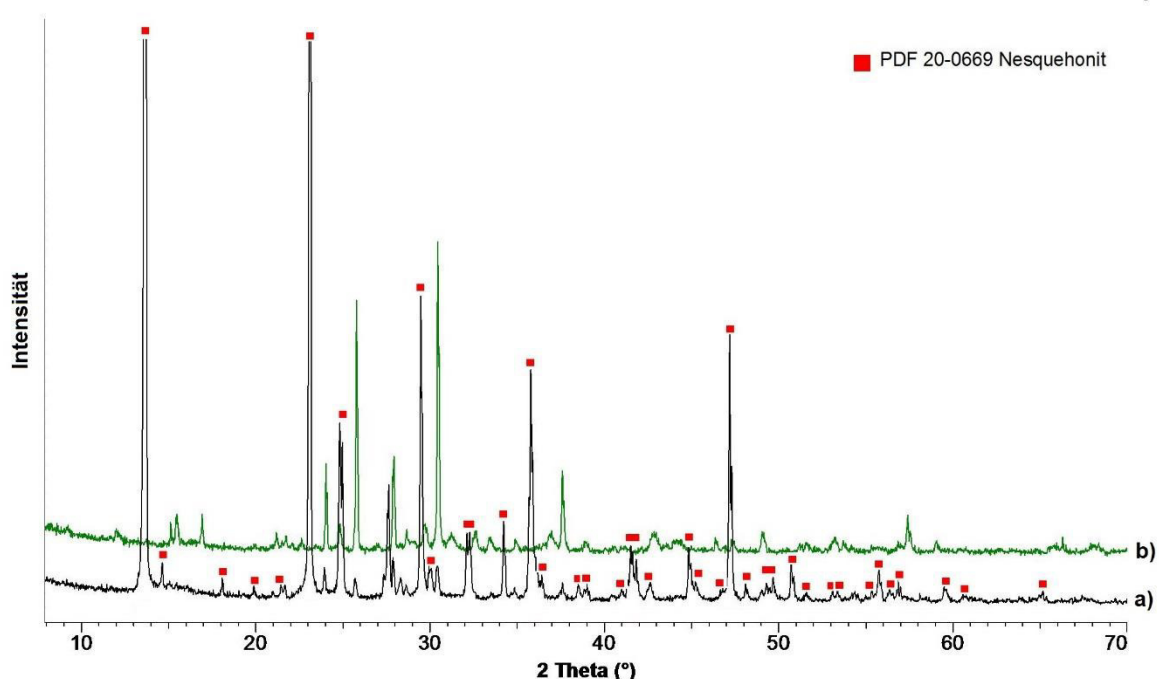
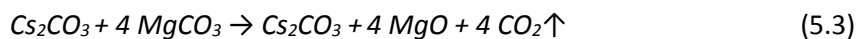


Abb. 5.45: XRPD-Aufnahmen von a) Gemisch aus Nesquehonit und der unbekannten Phase, b) der unbekannten Phase. Messbedingungen: Cu-K α -Strahlung, Messbereich: 5-70° 2 θ , Schrittweite: 0,0175°, Zählrate: 0,2 s.

Die Bestimmung der Zusammensetzung des Produktes wird im Folgenden erläutert: Abb. 5.46 zeigt die thermische Analyse des unbekannten Feststoffs. Zur genaueren Identifizierung der freigesetzten Gase wurde eine gekoppelte TG-IR-Analyse durchgeführt und die Rückstandsphasen nach der zweiten und dritten Stufe mittels XRPD charakterisiert (Tabelle 5.4). Damit lässt sich für die unbekannte Phase folgende Zusammensetzung berechnen: Cs:Mg:CO₂:H₂O = 1:2:2,5:5, welche die Summenformel Cs₂Mg₄(CO₃)₅·10H₂O ergibt. Die Masseabgabe verläuft in drei Stufen. Beim Erhitzen bis 250°C wird nur Wasser abgegeben. Damit läuft folgende Zersetzungsreaktion ab:



Im zweiten Schritt bis 525°C erfolgt die Freisetzung von CO₂ unter Bildung von Magnesiumoxid:



Schließlich verdampft im dritten Schritt bei ca. 800 – 950°C das Caesiumcarbonat. Nur Magnesiumoxid verbleibt als fester Rückstand.

Die in Kapitel 5.7.3 beschriebene Einkristallstrukturanalyse bestätigt die Zusammensetzung Cs₂Mg₄(CO₃)₅·10H₂O ebenfalls.

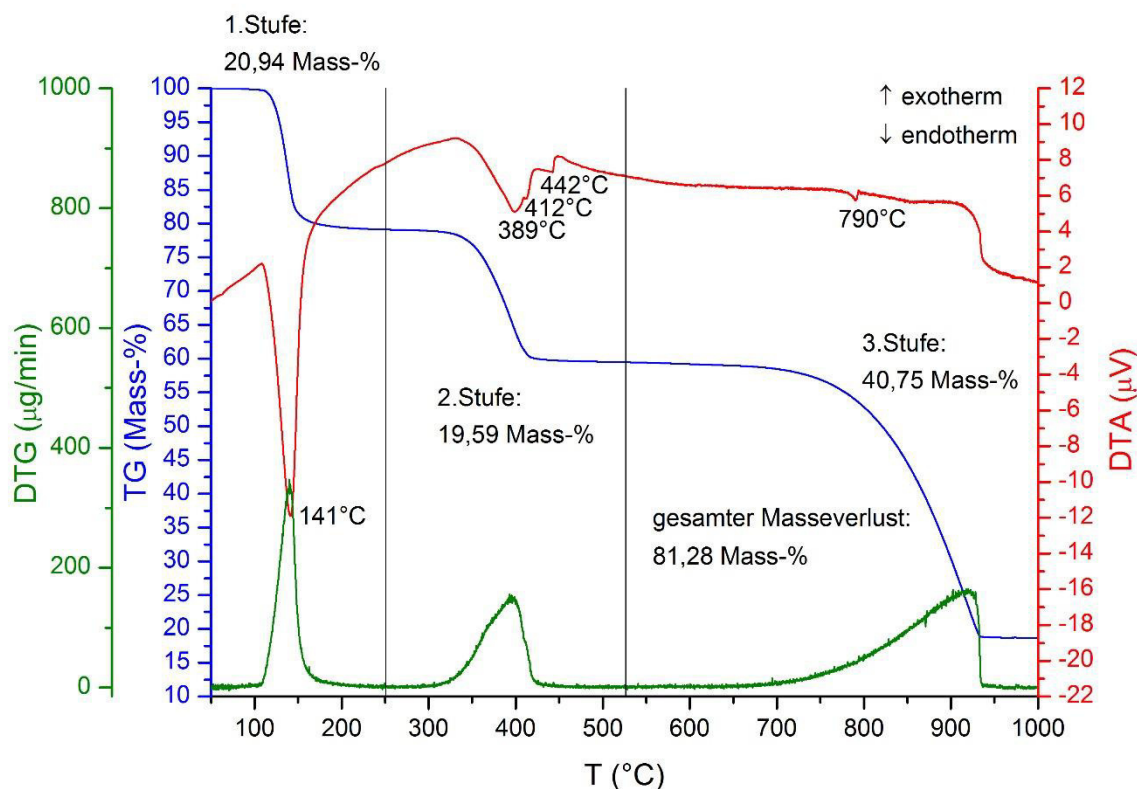


Abb. 5.46: Thermoanalyse von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (N_2 -Strom, Heizrate 5 K/min).

Tabelle 5.4: Auswertung der thermoanalytischen Untersuchung von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

	Tempera- tur in °C	Peak- temperatur der DTA-Kurve	Masse- abgabe in %	theoretische Masseabgabe in %	abgegebene Stoffe laut TG/IR	Rückstand laut XRPD
1. Stufe	25 – 250	141°C	20,94	21,36	H_2O	
2. Stufe	250 – 525	389°C, 412°C, 442°C	19,59	20,87	CO_2	Cs_2CO_3 , MgO
3. Stufe		790°C	-	Schmelzen von Cs_2CO_3 [Lipt 1976]		
	525 – 1000	-	40,75	38,36		MgO

Das FT-IR-Spektrum von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 5.47) zeigt die für Carbonat-Hydrate typischen Schwingungsbanden [Cole 2003]: Die breite Bande bei $\tilde{\nu} = 3394 \text{ cm}^{-1}$ kann den -OH-Streckschwingungen und die Bande bei $\tilde{\nu} = 1675 \text{ cm}^{-1}$ den Deformationsschwingungen der Wassermoleküle zugeordnet werden. Die Valenzschwingungen der Carbonateinheiten verursachen die IR-Banden bei $\tilde{\nu} = 1516$, 1389 sowie 1063 cm^{-1} und die Deformationsschwingungen der Carbonationen aus der Ebene die Banden bei $\tilde{\nu} = 782$, 855 und 890 cm^{-1} . Die Banden bei $\tilde{\nu} = 690$

und 605 cm^{-1} können den Deformationsschwingungen der Carbonateinheiten in der Ebene zugeordnet werden. Das FT-IR-Spektrum unterscheidet sich signifikant von den $\text{K/RbMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Spektren [Dahm 2000]. Damit kann das Vorhandensein von Hydrogenbis(carbonato)-Anionen ausgeschlossen werden.

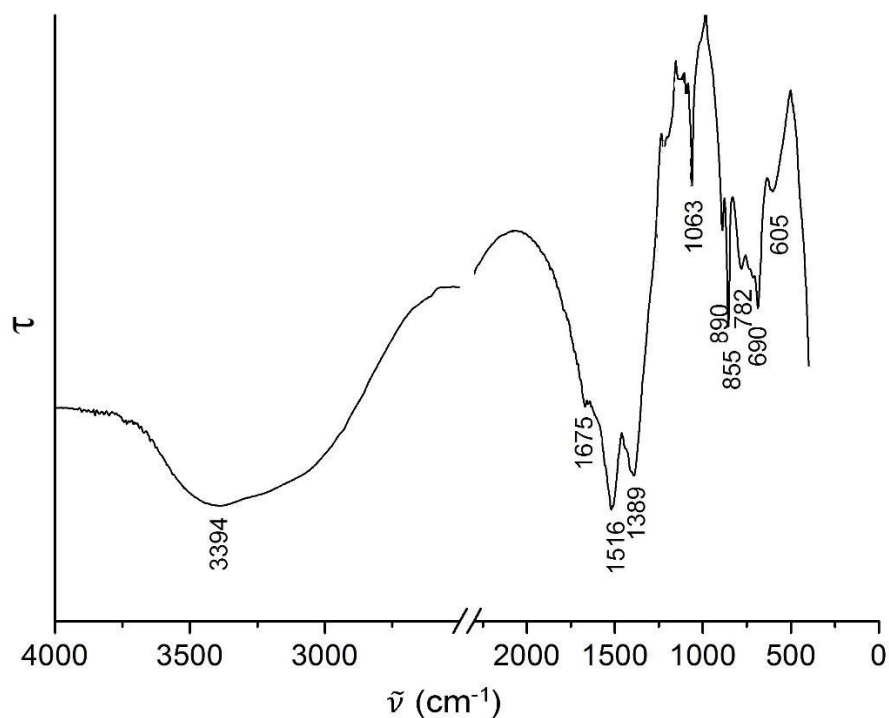


Abb. 5.47: FT-IR-Spektrum von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur.

Die REM-Aufnahme (Abb. 5.48) der unbekannten Phase zeigt $20\text{ }\mu\text{m}$ lange Nadeln mit einem Durchmesser von ca. $10\text{ }\mu\text{m}$. Damit sind die Kristalle prinzipiell für die Einkristallstrukturanalyse geeignet. Allerdings zeigt die Abbildung, dass viele Kristalle miteinander verwachsen vorliegen.

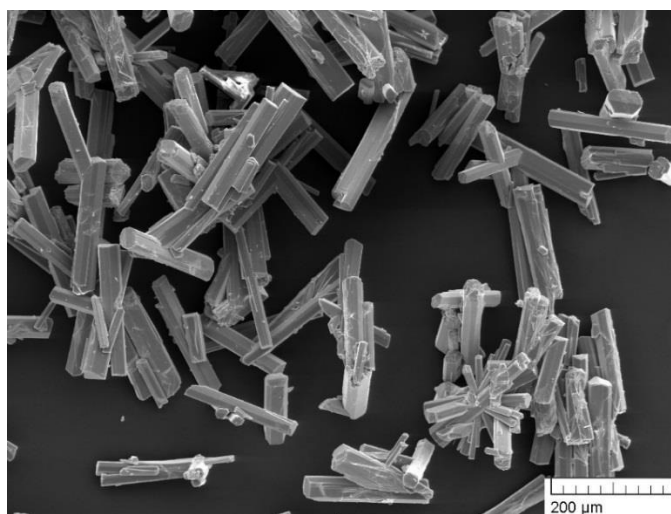


Abb. 5.48: REM-Aufnahme von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Vergrößerung: $280\times$).

5.7.3 Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ wurde mittels Einkristalldiffraktometrie bestimmt. Die Verzwilligung der Kristalle und die große Elementarzelle von $2291,39(48) \text{ \AA}^3$ erschwerten die Strukturlösung. Details zur Bestimmung der Kristallstruktur sind im Anhang A1.6 aufgeführt.

Das in der Raumgruppe $P2_1/n$ (14) kristallisierende $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ weist vier kristallographisch unterscheidbare leicht verzerrte MgO -Oktaeder auf. Die Magnesiumatome 1, 3 und 4 bilden $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ -Einheiten, wobei eine Carbonateinheit jeweils bidentat und die anderen beiden monodentat gebunden sind (Abb. 5.49). Die Wassermoleküle befinden sich in trans-Stellung zueinander. Die Oktaeder von Mg1, Mg3 und Mg4 sind miteinander alternierend eckenverknüpft und außerdem durch die Carbonateinheiten der Kohlenstoffatome C1, C2 und C3 miteinander verbunden. Damit bilden sich Doppelketten entlang der Richtung (-101) aus (Abb. 5.50, Abb. 5.51).

Zwischen diesen Ketten befinden sich isolierte Einheiten des Mg2-Atoms (Abb. 5.50, Abb. 5.51), welches ebenfalls oktaedrisch koordiniert ist und $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ -Einheiten ausbildet (Abb. 5.49). Dabei ist eine Carbonateinheit monodentat und die andere bidentat gebunden.

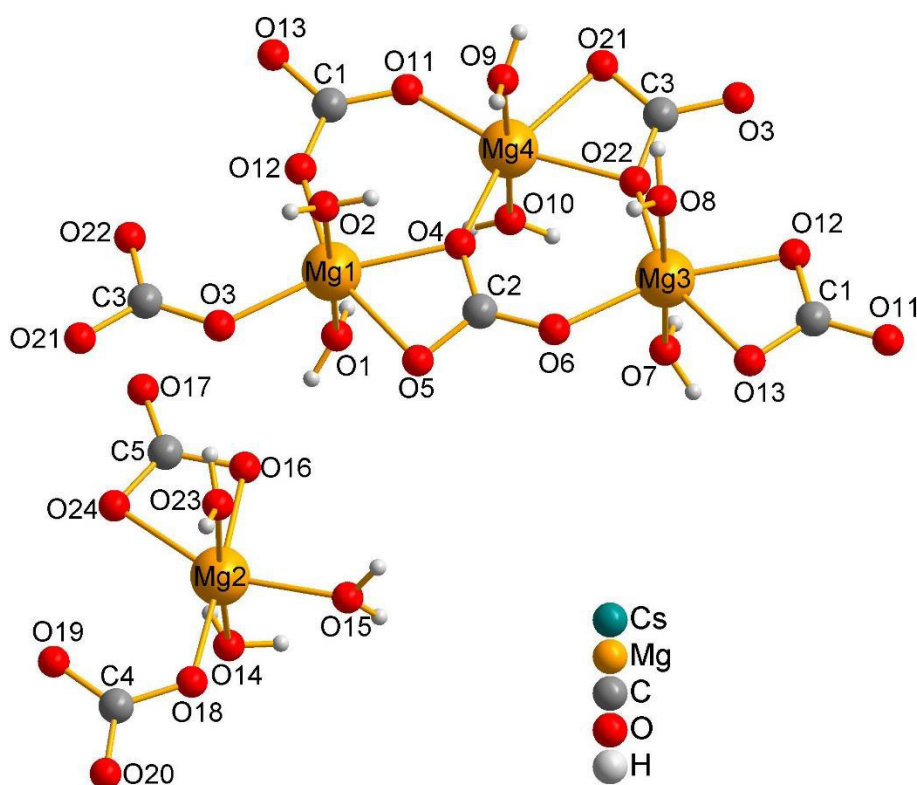


Abb. 5.49: Koordination der Magnesiumionen in $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

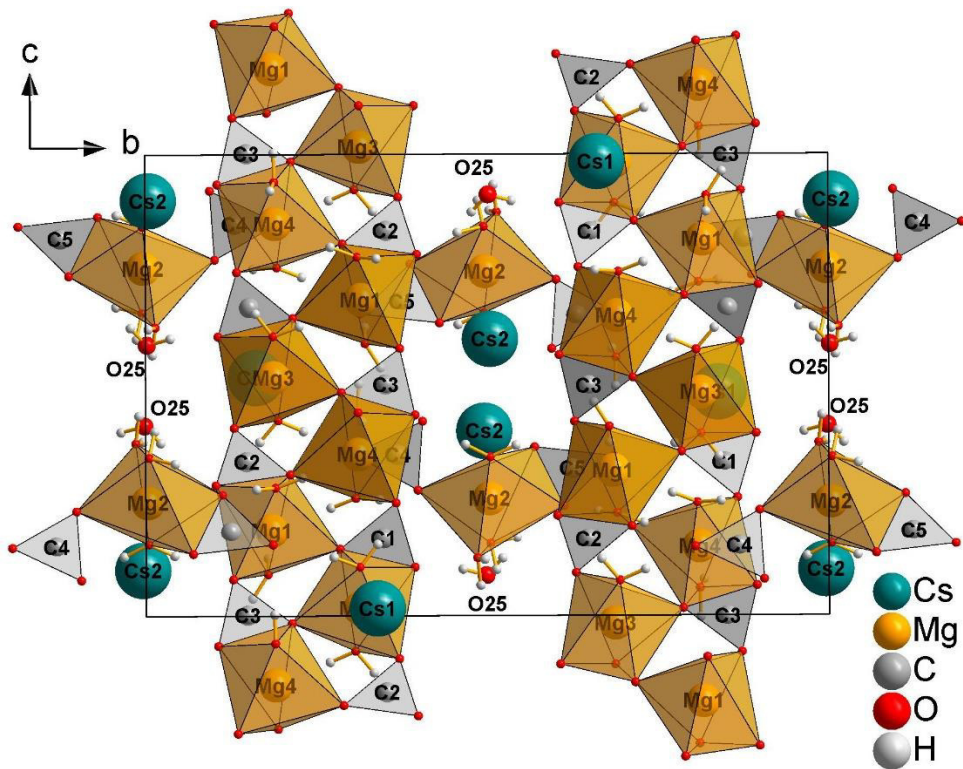


Abb. 5.50: Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Blickrichtung entlang der a -Achse).

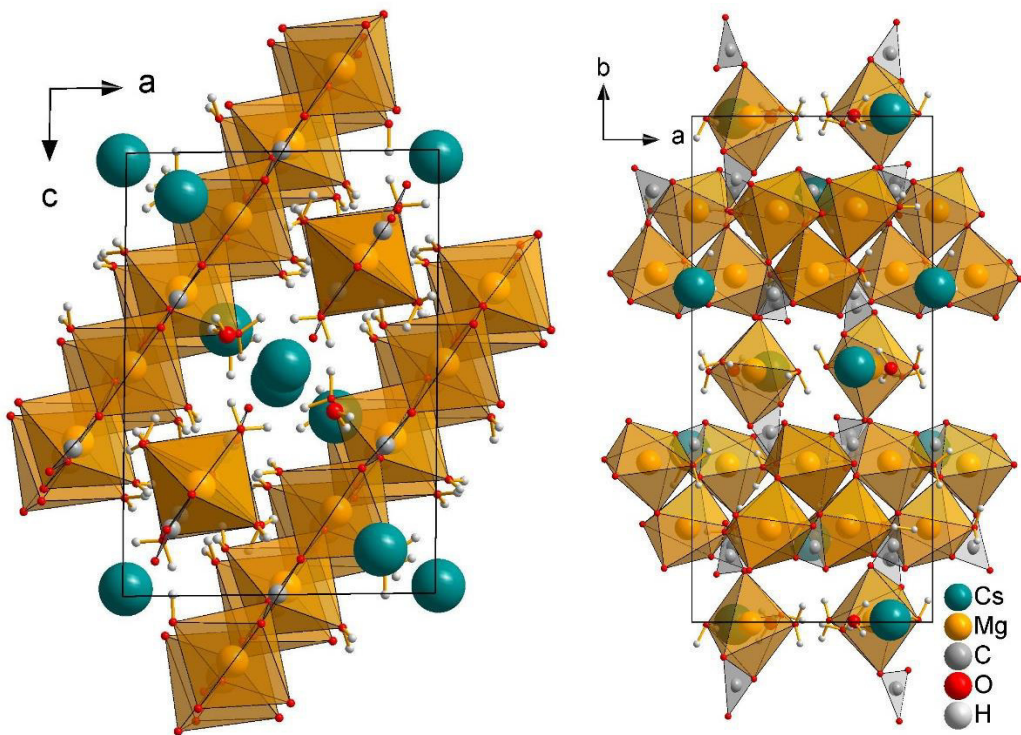


Abb. 5.51: Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Links: Blickrichtung entlang der b -Achse, Rechts: Blickrichtung entlang der c -Achse.

Die Koordinationszahlen der beiden kristallographisch unterscheidbaren Caesiumatome sind 6+12 bzw. 7+6, wobei die jeweils erste Zahl die koordinierenden Sauerstoffatome von 3,065 bis 3,44 Å und die hintere Zahl die Sauerstoffatome im Abstand von 3,44 bis 4,12 Å angibt (Abb. 5.52). Die Caesiumatome verknüpfen die MgO-Oktäeder aus jeweils zwei Ketten und vier bzw. drei $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ -Einheiten des Mg2-Atoms miteinander, sodass ein dreidimensionales Netzwerk entsteht. An das Cs1-Atom sind außerdem noch zwei Moleküle des sonst frei vorliegenden Wassers (H25A-O25-H25B) gebunden. Über dieses werden die Cs1-Polyeder eckenverknüpft. Zusätzliche Stabilität in der Struktur wird weiterhin durch Wasserstoffbrückenbindungen von den Wassermolekülen der MgO-Oktäeder sowie des frei vorliegenden Wassermoleküls (H25A-O25-H25B) erreicht.

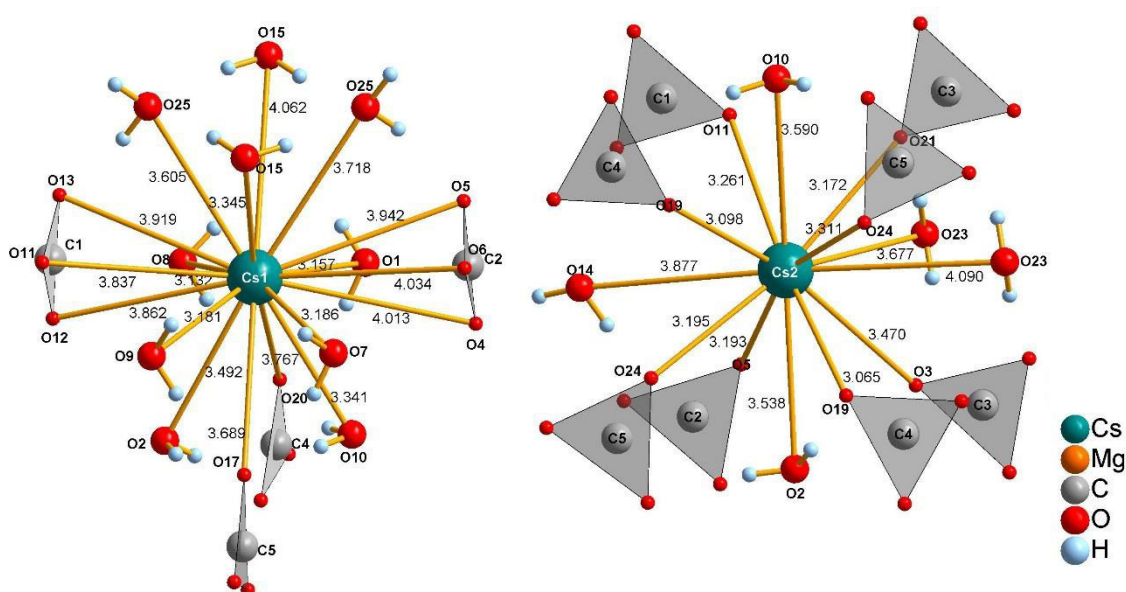


Abb. 5.52: Koordination der Caesiumatome in $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Die C-O-Abstände in den Carbonateinheiten liegen zwischen 1,251 – 1,315 Å und die O-C-O-Winkel zwischen 114,9 – 124,4°. Damit weichen sie von der D_{3h} -Symmetrie einer idealen Carbonatgruppe deutlich ab.⁸ Begründet werden kann die Differenz der Bindungslängen und -winkel durch die unsymmetrische Koordination der Carbonateinheiten. Die Planarität ist jedoch bei allen Carbonateinheiten im Rahmen des experimentellen Fehlers gegeben.

Trotz analoger Synthesebedingungen unterscheiden sich die Zusammensetzung und die Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ deutlich von den beiden isostrukturell kristallisierenden

⁸ Die Bindungslängen und -winkel der Carbonatgruppen liegen jedoch noch im Rahmen der möglichen Bindungslängen von 1,25 Å bis 1,33 Å bzw. -winkel von 110° bis 126°, welche von Cirpus auf Grundlage aller in der ICSD veröffentlichten Carbonatstrukturen ermittelt wurden [Cirp 1997].

Verbindungen $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{RbMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Es kann vermutet werden, dass die signifikante Zunahme des Kationenradius vom Rubidium zum Caesium dazu führt, dass die Oktaederlücken zwischen den $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ -Einheiten soweit aufgeweitet würden, dass diese Struktur nicht mehr stabil ist und deshalb kein $\text{CsMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gebildet werden kann. Ein Vergleich mit der homologen Reihe des Baylissit-Typs ($\text{A}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) zeigt, dass auch hier signifikante Unterschiede zwischen der Kalium- und Rubidiumverbindung einerseits und der Caesiumverbindung andererseits bestehen [Zhen 1999]. Im $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ werden durch die Größe des Alkalimetallions die C-O-Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen signifikant beeinflusst, sodass dieses nicht isostrukturell zu $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert [Zhen 1999].

5.8 Fazit

Bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur wurden bisher zwei neutrale Magnesiumcarbonat-Hydrate beschrieben: Das Mineral Nesquehonit, welches in dieser Arbeit als Ausgangsstoff für Versuche zur Darstellung von Magnesiumhydrogencarbonat diente. Seine Synthese wurde optimiert und die Phase weitergehend charakterisiert. Dagegen konnte die Synthese des zweiten Hydrats, dem Lansfordit, nicht nachvollzogen werden. Dessen Bildungsbedingungen sind offensichtlich stark abhängig von der Magnesiumkonzentration, sowie dem CO_2 -Druck und dem Temperaturregime, welche mit weiterführenden systematischen Untersuchungen spezifiziert werden müssten. Stattdessen wurde die Bildung eines bisher unbekannten Hydrats beobachtet, dessen Kristallstruktur ermittelt wurde. Die Zusammensetzung $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ergab sich aus der Kristallstrukturanalyse. Es besteht eine strukturelle Verwandtschaft zu Hellyerit, insofern als dass die Grundbausteine aus isolierten Paaren von kantenverknüpften $\text{M}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ -Oktaedern ($\text{M} = \text{Mg}$ bzw. Ni) in beiden Kristallstrukturen vorliegen. Wie Hellyerit ist $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nur bei niedrigen Temperaturen stabil – bei Raumtemperatur zersetzt es sich in kurzer Zeit zu $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Weiterhin wurde den Literaturhinweisen zur Synthese von Magnesiumhydrogencarbonat nachgegangen. Die Versuche zu dessen Darstellung erfolgten vorwiegend mit Pressen von CO_2 auf wässrige Nesquehonit-Suspensionen bei 0°C . Für die Analyse des entstandenen Feststoffs wurde das Produkt im Anschluss tiefgekühlt, um es dann bei Normaldruck in der Kälte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersuchen zu können. Trotz einiger die Versuchsdurchführung und Auswertung erschwerender Probleme konnte nur die Bildung von CO_2 -Clathrat-Hydrat nachgewiesen werden, nicht jedoch Bildung von Magnesiumhydrogencarbonat.

Die Synthese des in der Literatur beschriebenen chloridhaltigen Magnesiumhydrogencarbonats $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HCO}_3)_3]\text{Cl}$ konnte nicht nachvollzogen werden.

Das einzige bei Raumtemperatur bekannte neutrale Magnesiumcarbonatchlorid-Hydrat, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, wurde synthetisiert und charakterisiert. Dieses in konzentrierten MgCl_2 -Lösungen stabile Salz kristallisiert in sehr dünnen Nadeln. Die Kristallstrukturanalyse mittels Synchrotronstrahlung ergab eine Struktur aus Ketten eckenverknüpfter MgO -Oktaeder mit Carbonateinheiten. Zwischen diesen Ketten befinden sich die Chloridionen.

Schließlich wurde versucht in Analogie zu den bekannten Salzen mit Hydrogenbis(carbonato)-Anionen, $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{RbMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, die entsprechende Caesiumverbindung darzustellen. Diese konnte allerdings nicht gefunden werden, stattdessen ist $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert, dessen Kristallstruktur ebenfalls ermittelt wurde.

6 Das System K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , Cl^- – CO_2 , H_2O

6.1 Kenntnisstand der Literatur

6.1.1 Bodenkörper im System K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , Cl^- – H_2O bei 25°C

Kenntnisse über die Phasenbildung im System K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , Cl^- – CO_2 , H_2O sind aus verschiedenen Gründen von Interesse: einerseits ist dieses System im Zusammenhang der CO_2 -Ausbrüche im Kalisalzbergbau von Bedeutung [Schm 1960; Sero 1963; Schm 1964]. Zum anderen sind hier wegen der großen Löslichkeit von $KHCO_3$ große Hydrogencarbonationenkonzentrationen in der Lösung im Vergleich zum analogen Na^+ -haltigen System erreichbar [Harv 1984], sodass die Wahrscheinlichkeit der Bildung fester hydrogencarbonathaltiger Phasen erhöht sein sollte.

Das System kann bei einem konstanten CO_2 -Druck und konstanter Temperatur als quaternäres System betrachtet werden⁹ [Gloß 1937]. Erste experimentelle Untersuchungen in diesem System bei 18°C und 25°C und einem CO_2 -Druck von 1 bar wurden bereits von Gloß [Gloß 1937] und Bayliss und Koch [Bayl 1952] durchgeführt. In Abb. 6.1 ist das schematische Phasendiagramm auf der Grundlage dieser Daten nach der Darstellungsvariante von Jänecke und Le Chatelier dargestellt [Find 1958].

Während das Randsystem K^+ , Mg^{2+} // Cl^- – H_2O gut untersucht ist [Usdo 1998; Bayl 1952] und die Bodenkörper KCl , $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und $KHCO_3$ im Modell von Harvie, Møller und Weare [Harv 1984] implementiert sind, gibt es in der Literatur nur wenige Angaben zu Löslichkeitsdaten der Doppelsalze $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ und $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$. Außerdem fehlen diese Phasen in dem in der Geochemie allgemein verwendeten Modell von Harvie, Møller und Weare [Harv 1984]. In eigenen Untersuchungen sollten deshalb die Angaben von Gloß [Gloß 1937] und Bayliss und Koch [Bayl 1952] überprüft, die Löslichkeitskonstanten der Doppelsalze bestimmt und thermodynamische Modellrechnungen in dem System K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , Cl^- – H_2O bei 25°C und $p(CO_2) = 1$ bar durchgeführt werden.

⁹ Bei variablem CO_2 -Druck und konstanter Temperatur besteht das System eigentlich aus fünf Komponenten, weil der CO_2 -Druck und damit die Menge des gelösten CO_2 in Wasser das System beeinflusst.

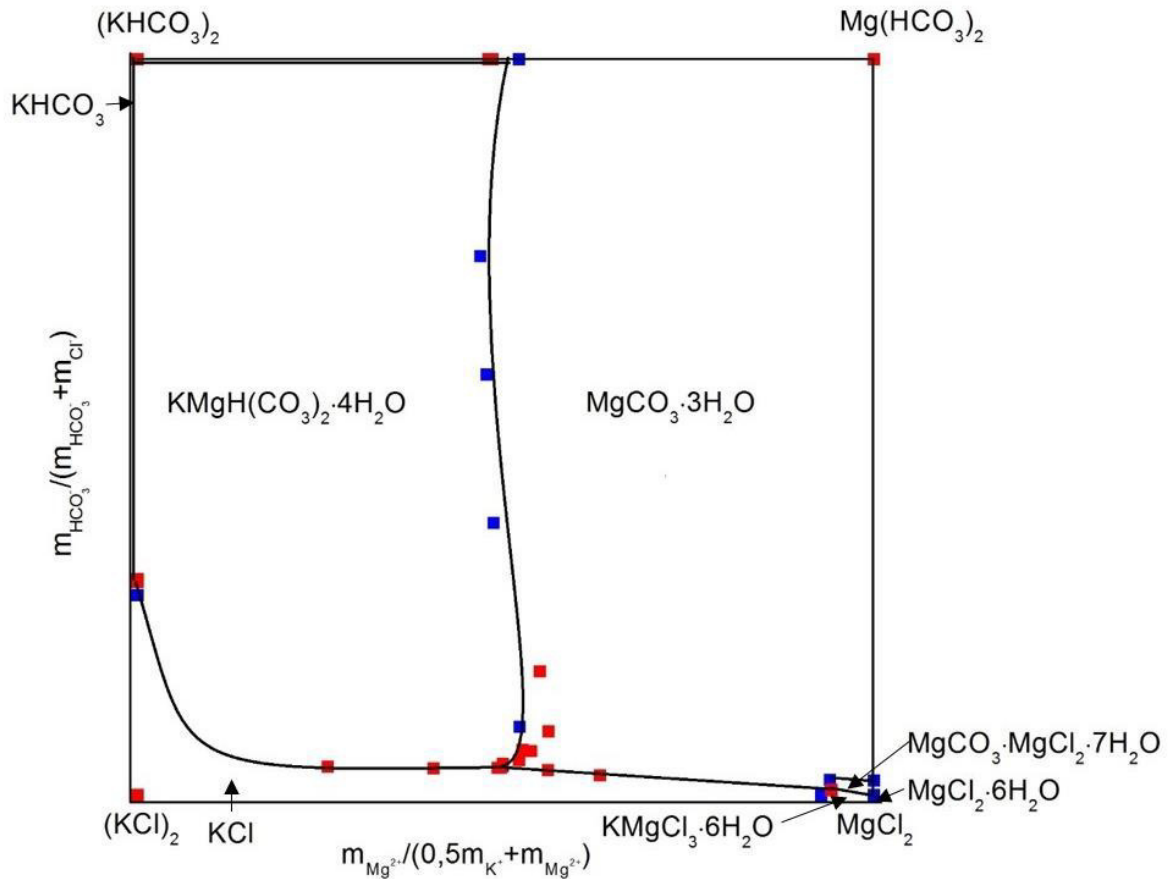


Abb. 6.1: Darstellung des Phasendiagramms K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , Cl^- – H_2O bei $25^\circ C$ und $p(CO_2) = 1$ bar nach Jänecke und Le Chatelier [Find 1958]. ■ von Gloß [Gloß 1937] bestimmte Zwei- und Dreisalzpunkte, ■ von Bayliss und Koch [Bayl 1952] bestimmte Zwei- und Dreisalzpunkte. Die Zweisalzlinien wurden nur zur besseren Übersicht eingezeichnet, sie beruhen auf keinen weiteren Literaturdaten.

6.1.2 Das Randsystem K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- – H_2O

Im System K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- – H_2O kristallisiert bei $25^\circ C$ und einem CO_2 -Druck von 1 bar neben $KHCO_3$ und $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ das Doppelsalz $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ [Bayl 1952]. Es gibt nur sehr wenige Angaben zur Löslichkeit dieses Doppelsalzes von Bayliss und Koch [Bayl 1952] bzw. Gloß [Gloß 1937] bei $25^\circ C$ und $p(CO_2) = 1$ bar (Abb. 6.2). Aus dieser Abbildung lässt sich dennoch ableiten, dass sich $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ in reinem Wasser inkongruent unter Bildung von $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ löst.

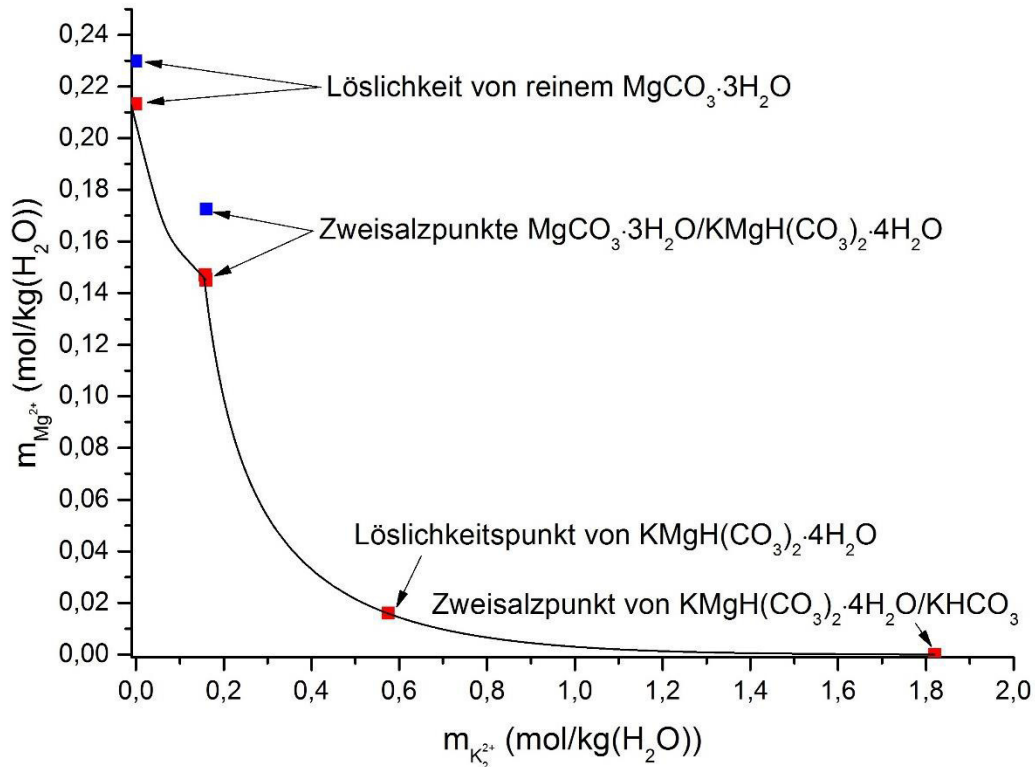


Abb. 6.2: Löslichkeitsdaten im System K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- – H_2O . ■ von Gloß [Gloß 1937] bestimmte Punkte, ■ von Bayliss und Koch [Bayl 1952] bestimmte Punkte. Die Löslichkeitslinien wurden nur zur besseren Übersicht eingezeichnet, sie beruhen auf keinen weiteren Literaturdaten.

6.1.3 Das Randsystem Mg^{2+} // Cl^- , HCO_3^- – H_2O

Das System Mg^{2+} // Cl^- , HCO_3^- – H_2O bei $p(CO_2) = 1$ bar wurde bisher von Moshkina und Yaroslavtseva [Mosh 1970] und Trendafelov, Markov und Balarev [Tren 1981] untersucht. Gloß [Gloß 1937] bestimmte nur den Zweisalzpunkt $MgCO_3 \cdot 3H_2O / MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$. In Abb. 6.3 ist das Löslichkeitsdiagramm dieses Systems dargestellt. Übereinstimmend beobachteten alle Autoren die Bildung von Nesquehonit bei niedrigen $MgCl_2$ -Konzentrationen und die Bildung von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ bei Cl^- -Konzentrationen über $9,5 \text{ mol/kg}(H_2O)$. Es lässt sich aus Abb. 6.3 schlussfolgern, dass sich $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ in reinem Wasser inkongruent unter Abscheidung von $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ löst.

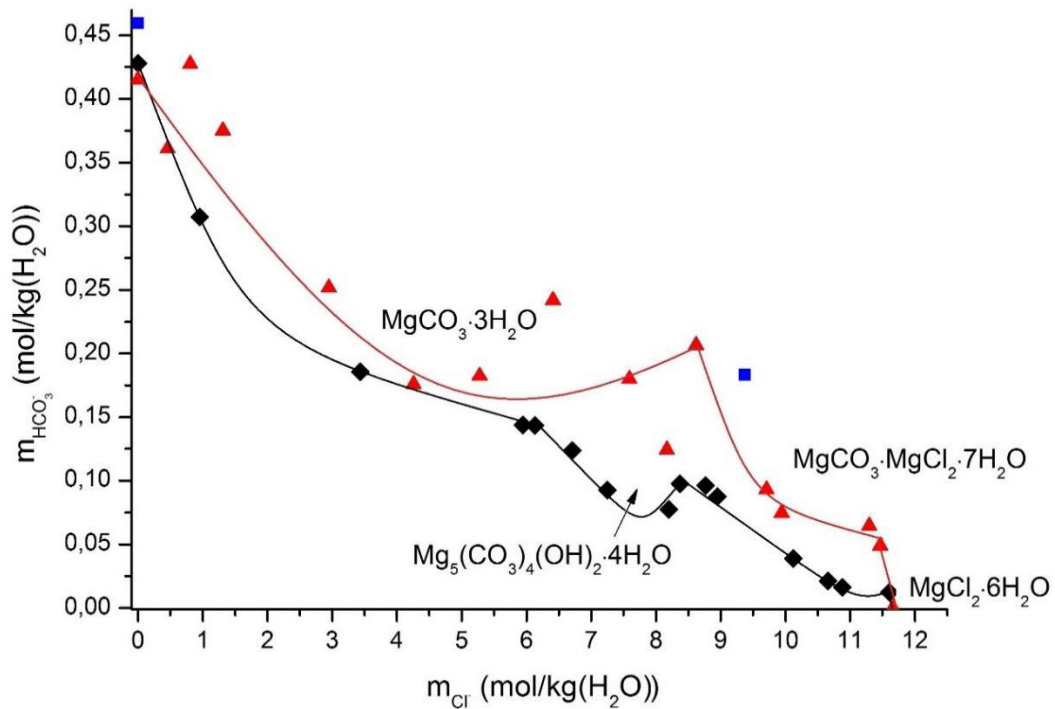


Abb. 6.3: Löslichkeitsdaten im System Mg^{2+} // Cl^- , HCO_3^- – H_2O bei $25^\circ C$, $p(CO_2) = 1 \text{ bar}$.
 ◆ Löslichkeitsdaten nach Moshkina und Yaroslavtseva [Mosh 1970] ▲ Löslichkeitsdaten nach Trendafelov, Markov und Balarev [Tren 1981] ■ Zweizalzpunkt $MgCO_3 \cdot 3H_2O / MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ nach Gloß [Gloß 1937]. Die Löslichkeitslinien wurden nur zur besseren Übersicht eingezeichnet, sie beruhen auf keinen weiteren Literaturdaten.

Moshkina und Yaroslavtseva [Mosh 1970] erhielten außerdem bei mittleren $MgCl_2$ -Konzentrationen Hydromagnesit als feste Phase. Dies widerspricht jedoch den Angaben von Trendafelov, Markov und Balarev [Tren 1981] und Gloß [Gloß 1937]. Die Bildung des basischen Carbonats bei Moshkina und Yaroslavtseva [Mosh 1970] liegt wahrscheinlich in der unzureichenden CO_2 -Sättigung der Atmosphäre über der Lösung durch die langen Standzeiten der Lösungen von bis zu zwei Jahren begründet [Gloß 1937; Mosh 1970]. Trendafelov, Markov und Balarev [Tren 1981] wählten wesentlich kürzere Versuchszeiten von sechs bis 48 Stunden.

Während Moshkina und Yaroslavtseva [Mosh 1970] die HCO_3^- -Konzentrationen mittels Säure-Base-Titration bestimmten, wurden diese bei Trendafelov, Markov und Balarev [Tren 1981] nur aus der Differenz der Magnesium- und Chloridionenbestimmung berechnet. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass in beiden Fällen davon ausgegangen wurde, dass die Konzentration von gelösten Carbonationen im Vergleich zur Konzentration der Hydrogencarbonationen vernachlässigbar ist.

In eigenen Löslichkeitsuntersuchungen zu $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ sollten die Literaturwerte überprüft werden, um anschließend $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ in thermodynamische Modellrechnungen einbeziehen zu können.

6.2 Löslichkeitsversuche von $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ in KCl-Lösungen

6.2.1 Vorüberlegungen und Ansatzberechnungen

Um Ansatzberechnungen für die Versuche vornehmen zu können, wurde die Phase $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ basierend auf den Löslichkeitsdaten nach Bayliss und Koch [Bayl 1952] entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 6.4.2 bzw. Tabelle 6.5 in den HMW84CR.DAT-File implementiert (Anhang A5). Anschließend wurden die zu erwartenden Konzentrationen der Ionen in der Lösung und die Feststoffmenge mittels ChemSage berechnet (Tabelle 6.1).

Die berechneten Ansätze für LV 1, 2, 5 und 7 liegen im Bereich des Bodenkörpers $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ bei unterschiedlichen KCl-Konzentrationen. Bei LV 12 sollte laut den Berechnungen sowohl $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ als auch $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ als Bodenkörper vorliegen, nach den Angaben von Gloß [Gloß 1937] bzw. Bayliss und Koch [Bayl 1952] befindet sich der Punkt jedoch im $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ -Feld.

Tabelle 6.1: Ansatzberechnungen für die Löslichkeitsversuche mit ChemSage ($f(CO_2) = 1$ bar, $m(H_2O) = 150$ g, $T = 298,15$ K, $p(ges) = 5$ bar).

Ausgangskonzentration von KCl in mol/kg (H_2O)		0	0,4	0,6	1,5	4
Versuchsnummer		LV 12	LV 1	LV 2	LV 5	LV 7
Einwaagen in g	KCl	0	4,4730	6,7095	16,7738	44,7300
	H_2O	100	150	150	150	150
	$KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$	15	10	10	9	7
Berechnete Konzentrationen der Lösung in mol/kg (H_2O)	K^+	0,341	0,563	0,752	1,624	4,083
	Mg^{2+}	0,129	0,161	0,153	0,133	0,104
	Cl^-	0	0,396	0,595	1,489	3,977
	HCO_3^-	0,590	0,482	0,457	0,396	0,312
	$CO_3^{2-} (\cdot 10^3)$	4,205	3,329	2,880	2,057	1,245
erwartete Menge an ungelöstem Feststoff in g	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	2,883	0	0	0	0
	$KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$	6,159	3,542	3,903	3,757	3,255

6.2.2 Experimentelle Vorgehensweise

Für die Löslichkeitsversuche wurde $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ als Ausgangsphase benötigt. Dazu wurde eine wässrige Magnesiumchloridlösung (7,873 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in 20 g H_2O) zu einer wässrigen

Kaliumhydrogencarbonatlösung (70 g KHCO_3 in 280 g H_2O) gegeben und fünf bis acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei kam es zur Gasentwicklung und Niederschlagsbildung. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, mit Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen und bei 30°C getrocknet. Die Reinheit wurde mittels XRPD (Abb. A.15) bzw. Ramanspektroskopie verifiziert (Abb. A.16).

Zu jeder gewählten KCl-Konzentration wurden parallel zwei Versuche durchgeführt. Bei allen Versuchen wurde $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vorgelegt, KCl und Wasser zugefügt und diese Suspension bei $25 (\pm 2)^\circ\text{C}$ für sieben bis acht Tage in verschlossenen 500 mL Schott-Glasflaschen gerührt. In dieser Zeit wurde täglich für je 30 min CO_2 durch die Lösungen geleitet. Dazu wurden die Flaschen aufgeschraubt und durch Stopfen mit Gasschläuchen ersetzt. Um einen signifikanten Austrag von Lösung zu vermeiden, wurde das CO_2 vor dem Durchströmen der Versuchslösungen jeweils durch eine KCl-Lösung gleicher Konzentration geleitet. Nach jeder CO_2 -Einleitung wurden die Flaschen sofort wieder fest verschlossen.

Nach sieben bzw. acht Tagen wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Der Feststoff wurde mittels Ramanspektroskopie charakterisiert. Aus der klaren Mutterlösung wurde nach der Filtration etwa innerhalb einer Stunde die zu analysierende Lösung für die Titrationen hergestellt. Die Ionenkonzentrationen von Mg^{2+} , Cl^- sowie der Summe von $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ wurden titrimetrisch bestimmt. Die Kaliumionenkonzentration wurde aus der Ionenbilanz errechnet (siehe Abschnitt 8.2.1).

Die restliche Probelösung wurde in verschraubbaren Plastikgefäßen bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach einigen Stunden bis wenigen Tagen bildeten sich in all diesen Mutterlösungen kristalline Feststoffe, welche ebenfalls mittels Ramanspektroskopie charakterisiert wurden. Teilweise ließ sich auch die Bildung weniger Gasbläschen in den Lösungen nach einigen Tagen beobachten.

Eine Übersicht der Versuche ist in Tabelle A.23 zu finden.

Zur Überprüfung der Gleichgewichtseinstellung wurden bei den Versuchen LV 7a und 7b vor der ersten CO_2 -Einleitung, am vierten, siebenten und achten Versuchstag der pH-Wert mittels einer pH-ROSS-Elektrode bestimmt. Die pH-Werte der Restlösungen dieser Versuche wurden am achten und am neunten Tag ermittelt. Die Messtemperatur betrug stets $25^\circ\text{C} (\pm 0,5^\circ\text{C})$. Nähere Angaben zur pH-Wertbestimmung sowie zur Umrechnung der Messwerte in die Hydroniumionenkonzentration sind in Anhang A4 zu finden.

6.2.3 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Bodenkörperbildung während der Löslichkeitsversuche: In LV 1, 2, 5 und 7 konnte $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ als Bodenkörper identifiziert werden. Dies entspricht den Erwartungen der Ansatzberechnungen. In LV 12 sollte der Zweisalzpunkt $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O / MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ermittelt werden. Tatsächlich wurden im Bodenkörper beide Phasen nachgewiesen.

Ergebnisse der titrimetrischen Bestimmungen: Die bestimmten Ionengehalte von Mg^{2+} , Cl^- , $(HCO_3^- + 2 CO_3^{2-})$ sowie K^+ in LV 1, 2, 5 und 7 entsprechen etwa den nach den Ansatzberechnungen erwarteten Konzentrationen. Die Abweichung zwischen den ermittelten und berechneten Werten liegt bei 0,2 bis 5,8% (Tabelle A.23). Damit ist zu erwarten, dass die bereits von Gloß und Bayliss und Koch beschriebene Ausdehnung des $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ -Feldes im System K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , Cl^- – H_2O durch thermodynamische Modellrechnungen in diesem System auf Grundlage der eigenen experimentellen Daten bestätigt werden kann.

Zu berücksichtigen ist, dass sowohl in den eigenen Analysen als auch bei den Daten aus der Literatur nur die Summe der Carbonat- und Hydrogencarbonatspezies bestimmt werden konnte. Aufgrund der nach den Ansatzberechnungen um den Faktor 140 bis 250 geringeren Carbonationenkonzentration im Vergleich zur Hydrogencarbonationenkonzentration kann diese nicht einzeln ermittelt werden. Für anschließende thermodynamische Berechnungen muss diese hier deshalb als vernachlässigbar angenommen werden. Das Konzentrationsverhältnis HCO_3^- / CO_3^{2-} steigt mit zunehmender Chloridionenkonzentration. Damit ist die Vernachlässigung der Carbonatspezies besonders bei niedrigen Chloridionenkonzentrationen, hier LV 12, als Fehlerquelle zu betrachten. Weiterhin wurde keine Möglichkeit gefunden, das gelöste CO_2 bei der analytischen Bestimmung nicht mit zu erfassen.

Bildung fester Phasen in Mutterlösungen nach Versuchsende: Bei allen Löslichkeitsversuchen bildeten sich nach einigen Tagen nach Versuchsende in den Mutterlösungen bei Raumtemperatur feste Phasen aus. Die Charakterisierung dieser mittels Ramanspektroskopie ergab, dass bei LV 12 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ und bei LV 1, 2, 5 und 7 reines $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ entstanden ist. Damit entsprechen die in der Restlösung gebildeten Phasen den Festphasen, welche während der Löslichkeitsversuche im Gleichgewicht mit der Lösung vorlagen.

Die Niederschlagsbildung in den Mutterlösungen kann durch die Verringerung des CO_2 -Partialdrucks durch die Vakkumfiltration bzw. durch langsames Durchdiffundieren von CO_2 durch die Probegefäße und eine dadurch verursachte Konzentrationsminderung von gelöstem CO_2 in der Lösung begründet werden. Diese bewirkt eine Überschreitung des Löslichkeitsproduktes K_L von

$KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ bzw. $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Sowohl Testrechnungen mittels ChemSage, in welchen der Einfluss der Fugazität von CO_2 auf die Feststoffbildung untersucht wurde, als auch analytische Rechnungen belegen diesen Sachverhalt (Anhang A4).

pH-Wert-Verlaufskontrolle bei LV 7: Die pH-Messungen zeigen, dass der $-\lg(m(H_3O^+))$ -Wert durch die CO_2 -Einleitung sinkt. Nach sieben bis acht Tagen stellte sich ein konstanter Wert ein, sodass davon ausgegangen werden kann, dass das Gleichgewicht erreicht wurde.

Nach der Filtration steigt der $-\lg(m(H_3O^+))$ -Wert in der Restlösung wieder an. Dies bestätigt die Hypothese, dass aus den Restlösungen CO_2 entweicht (Abb. 6.4, Anhang A4), wenn die Lösung nicht ständig mit CO_2 gesättigt wird.

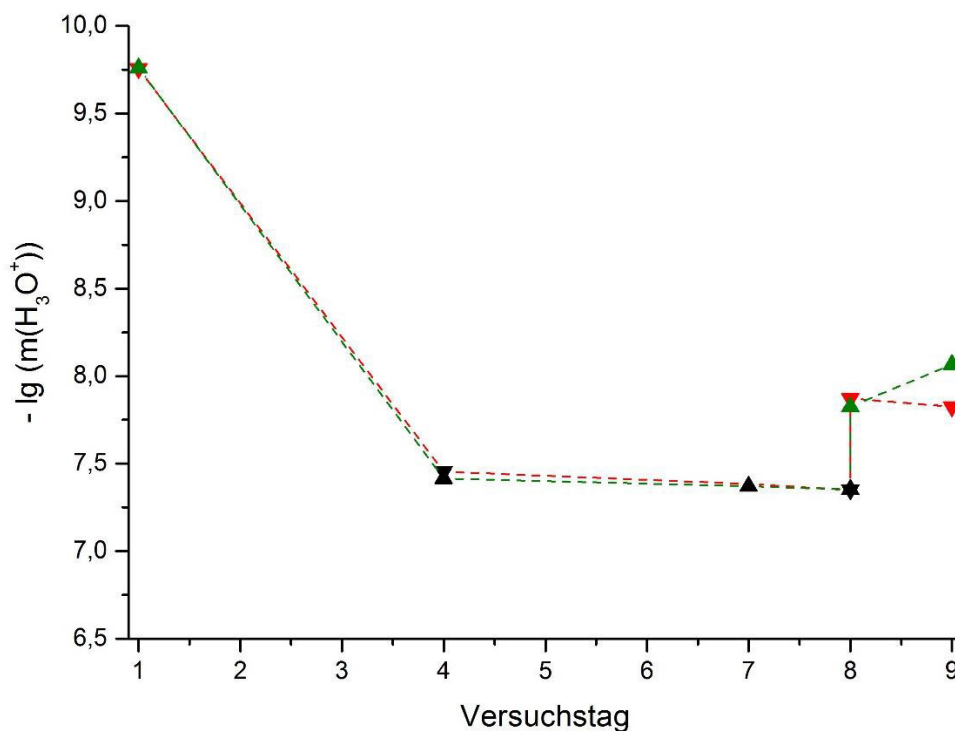


Abb. 6.4: Verlauf des $-\lg(m(H_3O^+))$ -Wertes bei LV 7. --▼-- LV 7a, --▲-- LV 7b. Die schwarzen Punkte zeigen die $-\lg(m(H_3O^+))$ -Werte in den Suspensionen unmittelbar nach einer CO_2 -Einleitung. Die farbigen Punkte zeigen die ermittelten Werte in der Suspension vor Versuchsbeginn bzw. in den Restlösungen nach Abfiltrieren des Niederschlags.

6.3 Löslichkeitsversuche von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ in $MgCl_2$ -Lösungen

6.3.1 Vorüberlegungen und Ansatzberechnungen

$MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ ist nur in konzentrierten Magnesiumchloridlösungen stabil. Deshalb sollte das Salz im Gegensatz zu den Löslichkeitsversuchen mit $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ nicht im Vorfeld hergestellt

und zu verschiedenen konzentrierten Magnesiumchloridlösungen gegeben werden, sondern *in situ* bei den Löslichkeitsversuchen erzeugt werden. Dazu sollten konzentrierte Magnesiumchloridlösungen vorgelegt und unterschiedliche Mengen an Nesquehonit zugesetzt werden. Die sich in den Lösungen einstellende Konzentration an Magnesiumionen und Chloridionen ist damit abhängig von der Ausgangskonzentration der Magnesiumchloridlösung, der zugegebenen Menge an Nesquehonit und der Löslichkeit des sich bildenden Bodenkörpers $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$.

Die Löslichkeitsversuche sollten den in der Literatur angegebenen Konzentrationsbereich von Magnesiumchlorid von ca. 4,14 bis 5,80 mol/kg(H_2O), in welchem $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ stabil ist [Tren 1981] (Abb. 6.3), etwa abdecken. Für die ersten drei Versuche (LV 9 – LV 11) wurden jeweils bei 25°C gesättigte Magnesiumchloridlösungen vorgelegt und zunehmende Mengen an Nesquehonit hinzugegeben (Tabelle 6.2). Um niedrigere Magnesiumchloridkonzentrationen zu erreichen, müsste die Menge an Nesquehonit weiter erhöht werden. Dies erwies sich jedoch nicht als praktikabel, da dies mit einer Erhöhung des Feststoffanteils einhergeht. Dadurch kann die gute Durchmischung durch Rühren aufgrund der zunehmenden breiigen Konsistenz der Suspension nicht mehr gewährleistet werden. Deshalb wurden bei LV 13 und LV 14 etwas niedrigere Ausgangskonzentrationen der Magnesiumchloridlösung und damit niedrigere Mengen an Nesquehonit gewählt.

Tabelle 6.2: Ansatzberechnungen für Löslichkeitsversuche von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$.

Löslichkeitsversuch	LV 9	LV 10	LV 11	LV 14	LV 13*
theoretische Einwaagen:					
H_2O in g	50	50	50	50	50
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in g	153,043	153,043	153,043	90	75
$MgCO_3 \cdot 3H_2O$ in g	10	20	30	5	10
Ausgangskonzentration der $MgCl_2$-Lösung:					
$m^0(MgCl_2)$ in mol/kg(H_2O)	5,73	5,73	5,73	4,52	4,10
Annahme: Die Löslichkeit von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ ist vernachlässigbar klein.					
$MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ in g (maximal)	22,08	44,18	66,27	11,04	22,04
$m(Cl^-)$ in mol/kg(H_2O) (minimal)	10,06	8,74	7,49	8,41	6,32

* Bei LV 13 sollte bereits Nesquehonit als Bodenkörper vorliegen [Tren 1981].

6.3.2 Versuchsdurchführung und Analyse

Zu jeder gewählten $MgCl_2$ -Konzentration wurden parallel zwei Versuche durchgeführt. Bei allen Versuchen wurde die $MgCl_2$ -Lösung vorgelegt, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ zugefügt und diese Suspension bei $25 (\pm 2)^\circ C$ für sechs bis 13 Tage in verschlossenen 500 mL Schott-Glasflaschen gerührt. In dieser Zeit wurde täglich für je 30 min CO_2 durch die Lösungen geleitet. Dazu wurden die Flaschen aufgeschraubt und durch Stopfen mit Gasschläuchen ersetzt. Um einen signifikanten Austrag von Lösung zu vermeiden, wurde das CO_2 vor dem Durchströmen der Versuchslösungen jeweils durch eine $MgCl_2$ -Lösung gleicher Konzentration geleitet. Nach jeder CO_2 -Einleitung wurden die Flaschen sofort wieder fest verschlossen.

Nach dieser Zeit wurde der Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff wurde mittels Ramanspektroskopie charakterisiert. Aus der klaren Mutterlösung wurde nach der Filtration etwa innerhalb einer Stunde die Analysenlösung für die Titrations hergestellt. Die Ionenkonzentrationen von Mg^{2+} , Cl^- sowie der Summe von HCO_3^- und CO_3^{2-} wurden titrimetrisch bestimmt (siehe Abschnitt 8.2.1). Eine Übersicht der Versuche und Titrationsergebnisse ist in Tabelle A.27 im Anhang A5 zu finden.

6.3.3 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Die ermittelten Löslichkeiten von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ fügen sich in die Löslichkeitskurve für $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ von Moshkina und Yaroslavtseva gut ein [Mosh 1970], wohingegen die von Trendafelov, Markov und Balarev [Tren 1981] angegebenen Löslichkeitspunkte für $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ etwas zu hohe Hydrogencarbonationenkonzentrationen aufweisen (Abb. 6.5). Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Werte von Trendafelov, Markov und Balarev [Tren 1981] nur über die Ionenbilanz berechnet wurden. Da die Konzentrationen der Magnesium- und Chloridionen im Vergleich zu den Hydrogencarbonationen um einem Faktor von über 100 größer sind, liegen die Konzentrationen der Hydrogencarbonationen im Bereich des analytischen Fehlers.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass der Zweisalzpunkt von $MgCO_3 \cdot 3H_2O / MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ zwischen einer Chloridionenkonzentration von 8,39 bis 8,71 mol/kg(H_2O) liegt, da bei LV 13 bereits Nesquehonit als Bodenkörper nachgewiesen werden konnte. Dies bestätigt den von Trendafelov, Markov und Balarev ermittelten Zweisalzpunkt [Tren 1981]. Hydromagnesit wurde in den eigenen Versuchen nicht als Bodenkörper gefunden.

In Abb. 6.5 wurde die Annahme aus der Literatur [Mosh 1970] übernommen, dass die Konzentration der gelösten Carbonationen im Vergleich zur Hydrogencarbonationenkonzentration

vernachlässigbar ist. Tatsächlich wurde mittels der Säure-Base-Titration die Summe von HCO_3^- und CO_3^{2-} in der Lösung bestimmt.

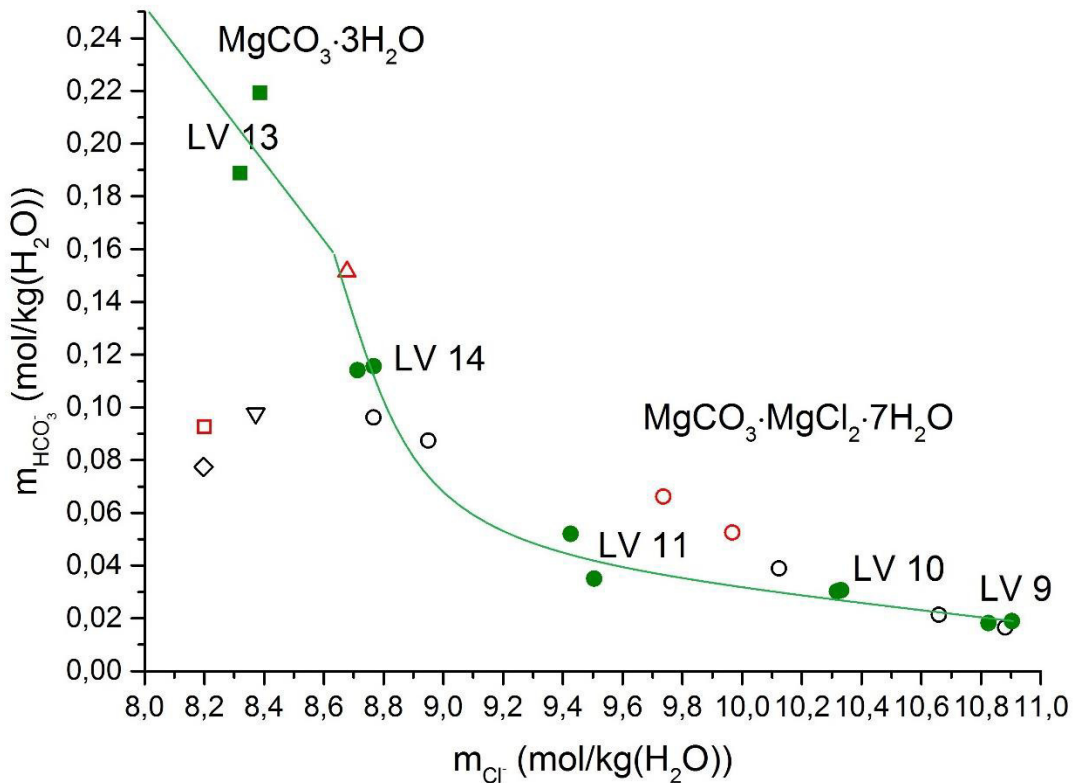


Abb. 6.5: Löslichkeiten von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ in Abhängigkeit der Chloridionenkonzentration. ■ ■ Eigene Werte (Der analytische Fehler liegt innerhalb der Symbolgröße.), ◇ ○ ▽ Daten von Moshkina und Yaroslavtseva [Mosh 1970], ○ △ □ Daten von Trendafelov, Markov und Balarev [Tren 1981], ● ○ Löslichkeitspunkte von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$, ■ □ Löslichkeitspunkte von $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, ◇ Löslichkeitspunkt von Hydromagnesit, Zweisalzpunkte: △ $MgCO_3 \cdot 3H_2O / MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ bzw. ▽ Hydromagnesit/ $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$, Grüne Linie: vermutlicher Verlauf der Löslichkeitskurve basierend auf eigenen Datenpunkten.

6.4 Thermodynamische Modellrechnungen im System K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , Cl^- – H_2O

6.4.1 Beschreibung der Löslichkeiten mit dem Pitzer-Modell

Die Berechnung von Mehrphasengleichgewichten unter isothermen und isobaren Bedingungen erfolgt durch die Lösung der Gleichungen, welche die simultanen Gleichgewichte für das Massenwirkungsgesetz beschreiben, oder auf Grundlage der Minimierung der Gibbs-Energie [Pitz 1973a; Pitz 1973b; Pitz 1991].

Für ein Mineral $MX \cdot xH_2O$ lässt sich folgendes Löslichkeitsprodukt K_L , welches das Produkt der Ionenaktivitäten darstellt, berechnen:

$$K_L = a_M^{v_M} \cdot a_X^{v_X} \cdot a_W^{v_W} \quad (6.1)$$

mit a_M , a_X – Aktivität der Ionen, a_W – Wasseraktivität, v_M , v_X , v_W – stöchiometrische Faktoren von Kation, Anion und Wasser.

Aus diesem Löslichkeitsprodukt K_L lässt sich die Änderung der Gibbs-Energie $\Delta_L G^0$ beim Auflösen eines Salzes ermitteln:

$$\Delta_L G^0 = -RT \ln K_L \quad (6.2)$$

Die Aktivität a eines gelösten Stoffes bzw. Spezies i in einer Lösung ist wie folgt definiert:

$$a_i = m_i \cdot \gamma_i \quad (6.3)$$

wobei m_i der Molalität und γ_i dem Aktivitätskoeffizienten des Stoffes i entspricht. Der Aktivitätskoeffizient weist nur in ideal verdünnten Lösungen einen Wert von $\gamma_i = 1$ auf.

Die Modellierung des Phasendiagramms bei 25°C sollte auf Grundlage des Modells von Harvie, Møller und Weare [Harv 1984], welches auf den Pitzer-Gleichungen basiert [Pitz 1973a], verwendet werden, denn dieses Modell erlaubt prinzipiell Berechnungen bis zu hohen Ionenstärken [Harv 1984]. Für die Berechnungen stand das Programm ChemSage zur Verfügung. Der verwendete Datensatz ist in Anhang A6 zu finden.

Im Pitzer-Modell [Pitz 1991] werden neben dem Debye-Hückel-Term, welcher die Wechselwirkungen von Ionen in stark verdünnten Lösungen beschreibt, die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Ionen und Neutralspezies in Abhängigkeit der Ionenstärke berücksichtigt. Die bei Pitzer angegebenen Gleichungen zur Berechnung des osmotischen Koeffizienten und der Aktivitätskoeffizienten enthalten sogenannte Pitzer-Parameter, welche die kurzreichenden Wechselwirkungen zwischen den gelösten Spezies beschreiben (Tabelle 6.3) [Pitz 1991]. Diese können aus einer geeigneten Anpassung an experimentell gewonnene Daten erhalten werden [Pitz 1991].

Tabelle 6.3: Pitzer-Parameter [Pitz 1991].

Wechselwirkung	Parameter	Bemerkung
Binäre Pitzer-Parameter		
Kation – Anion (MX)	β_{MX}^0	Aus $\beta_{MX}^0, \beta_{MX}^1, \beta_{MX}^2$ lässt sich der zweite Virialkoeffizient B_{MX} berechnen. B_{MX} ist abhängig von der Ionenstärke.
	β_{MX}^1	
	β_{MX}^2	
	C_{MX}^φ	
Kation – Kation (MM') bzw. Anion – Anion (XX')	$\theta_{MM'}$ bzw. $\theta_{XX'}$	θ ist der einzige zu bestimmende Parameter bei gleich geladenen Ionen. Die Ionenstärkeabhängigkeit von θ ist vernachlässigbar.
Neutralspezies – Kation (NM) bzw. Neutralspezies – Anion (NX)	λ_{NM} bzw. λ_{NX}	λ_{NM} bzw. λ_{NX} sind wichtig für die Beschreibung von Wechselwirkungen der Ionen mit gelösten Gasen (z.B. CO_2).
Ternäre Pitzer-Parameter		
Kation – Kation – Anion (MM'X) bzw. Kation – Anion – Anion (MXX')	$\psi_{MM'X}$ bzw. $\psi_{MXX'}$	ψ ist unabhängig von der Ionenstärke.

In Tabelle 6.4 sind die für das System K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , Cl^- – H_2O relevanten Wechselwirkungen aus dem Modell von Harvie, Møller und Weare aufgeführt [Harv 1984].

Tabelle 6.4: Für das System K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , Cl^- – H_2O relevante Wechselwirkungsparameter aus dem Modell von Harvie, Møller und Weare [Harv 1984].

Spezies	Pitzer-Parameter bzw. Bemerkung
Binäre Wechselwirkungen	
$K^+ - Cl^-$	$\beta^0 = 0,04835$, $\beta^1 = 0,2122$, $C^\phi = -0,00084$
$K^+ - HCO_3^-$	$\beta^0 = 0,0296$, $\beta^1 = -0,013$, $C^\phi = -0,008$
$K^+ - CO_3^{2-}$	$\beta^0 = 0,1488$, $\beta^1 = 1,43$, $C^\phi = -0,0015$
$Mg^{2+} - Cl^-$	$\beta^0 = 0,35235$, $\beta^1 = 1,6815$, $C^\phi = 0,00519$
$Mg^{2+} - HCO_3^-$	$\beta^0 = 0,329$, $\beta^1 = 6072$, unsichere Datengrundlage
$Mg^{2+} - CO_3^{2-}$	Ionenpaarbildung angenommen: $MgCO_{3(aq)}$
$H^+ - Cl^-$	$\beta^0 = 0,1775$, $\beta^1 = 0,2945$, $C^\phi = 0,0008$
$H^+ - HCO_3^-$	pK_1 für das Gleichgewicht $CO_{2(aq)} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H^+(aq)$ aus Daten von Hansson [Hans 1973] berechnet.
$H^+ - CO_3^{2-}$	pK_2 für das Gleichgewicht $HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H^+(aq)$ aus Daten von Hansson [Hans 1973] berechnet.
$K^+ - Mg^{2+}$	$\theta = 0$
$K^+ - H^+$	$\theta = 0,005$
$Mg^{2+} - H^+$	$\theta = 0,10$
$Cl^- - HCO_3^-$	$\theta = 0,03$
$Cl^- - CO_3^{2-}$	$\theta = -0,02$
$HCO_3^- - CO_3^{2-}$	$\theta = -0,04$
$CO_2 - K^+$	$\lambda = 0,051$
$CO_2 - Mg^{2+}$	$\lambda = 0,0183$
$CO_2 - Cl^-$	$\lambda = -0,005$
$CO_2 - H^+$	$\lambda = 0$
Ternäre Wechselwirkungen	
$K^+ - Mg^{2+} - Cl^-$	$\psi = -0,022$
$K^+ - H^+ - Cl^-$	$\psi = -0,011$
$Mg^{2+} - H^+ - Cl^-$	$\psi = -0,011$
$K^+ - Cl^- - HCO_3^-$	$\psi = 0$, Datenmangel
$K^+ - Cl^- - CO_3^{2-}$	$\psi = 0,004$
$Mg^{2+} - Cl^- - HCO_3^-$	$\psi = -0,096$
$Mg^{2+} - Cl^- - CO_3^{2-}$	$\psi = 0$, Datenmangel
$K^+ - HCO_3^- - CO_3^{2-}$	$\psi = 0,012$
$Mg^{2+} - HCO_3^- - CO_3^{2-}$	$\psi = 0$, Datenmangel

Auf ausgewählte Pitzer-Parameter des Modells von Harvie, Møller und Weare [Harv 1984] soll an dieser Stelle näher eingegangen werden, da diese einige Unsicherheiten aufweisen:

Die binären Pitzer-Parameter für die Wechselwirkung von $Mg^{2+} - HCO_3^-$ bzw. $Mg^{2+} - CO_3^{2-}$ wurden aus den Daten von Hansson [Hans 1973], Mitchel [Mitc 1923] und Kline [Klin 1929] abgeleitet, wobei bereits Probleme der Auswertung der Daten von Kline benannt wurden [Harv 1984]: So passen die bei niedrigen CO_2 -Drücken bestimmten Löslichkeitspunkte nicht zu dem Löslichkeitsprodukt bei einem CO_2 -Druck von 1 bar. Für die Beschreibung der Wechselwirkung von Mg^{2+} und CO_3^{2-} wurde das Ionenpaar $MgCO_{3(aq)}$ eingeführt. Damit lässt sich die hohe Carbonationenkonzentration bei niedrigen CO_2 -Drücken bei den Daten von Kline beschreiben. Der Aktivitätskoeffizient von $MgCO_{3(aq)}$ wird $\gamma_{MgCO_{3(aq)}} = 1$ gesetzt. He und Morse [He 1993] sowie De Visscher [Viss 2012a] übernehmen dies, jedoch wird von De Visscher angemerkt, dass $\gamma_{MgCO_{3(aq)}} = 1$ nur für niedrige Elektrolytkonzentrationen gilt. Um die Daten von Kline zu erklären, muss von einer enormen Änderung der Wechselwirkungen in einem schmalen Konzentrationsbereich ausgegangen werden, denn mit herkömmlichen Modellen für Elektrolytlösungen sind diese Daten nicht anpassbar [Harv 1984]. Bereits hier deutet sich damit an, dass weitere Daten zur Bestimmung der binären Wechselwirkungsparameter zwischen $Mg^{2+} - HCO_3^-$ und $Mg^{2+} - CO_3^{2-}$ notwendig wären [Harv 1984].

Ein weiteres Problem stellt die Datengrundlage für die Bestimmung des ternären Parameters $\psi_{Mg,HCO_3,Cl}$ dar. Dieser wurde aus den Löslichkeitsdaten nach Trendafelov, Markov und Balarev bestimmt [Tren 1981; Harv 1984]. Die Abweichung der experimentell bestimmten Löslichkeitspunkte zur berechneten Löslichkeitskurve ist mit bis ca. 30% jedoch erheblich (Abb. 14 in [Harv 1984]). Außerdem ist aus dem Verlauf der Löslichkeitskurve nicht zu entnehmen, welche festen Phasen vorliegen (Abb. 6.6). Auch hier wäre damit die Bestimmung weiterer Löslichkeitsdaten im System $MgCO_3 - MgCl_2 - H_2O$ notwendig.

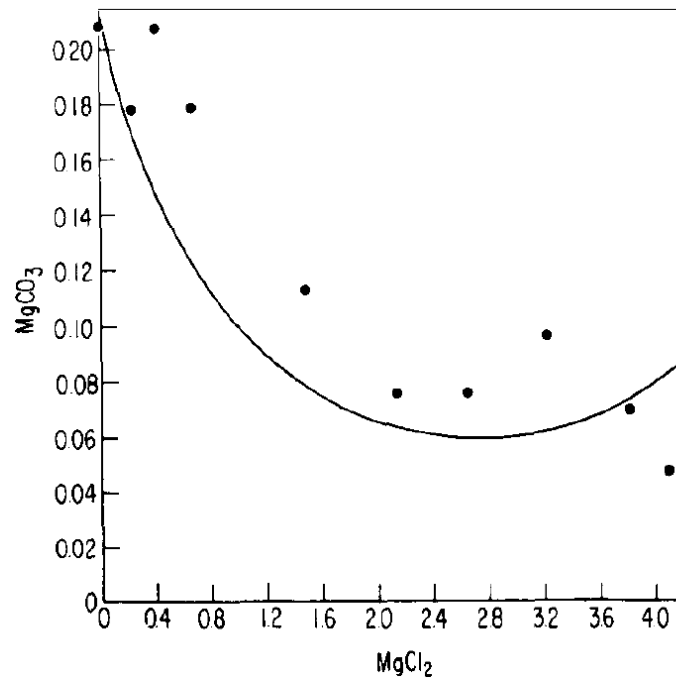


Abb. 6.6: Von Harvie, Møller und Weare angepasste Löslichkeitskurve von Nesquehonit in Abhängigkeit der $MgCl_2$ -Konzentration nach den Löslichkeitsdaten von Trendafelov, Markov und Balarev [Harv 1984] als Grundlage für die Bestimmung von $\psi_{Mg,HCO_3,Cl}$.

Es gibt ein weiteres thermodynamisches Modell von Königsberger und Gamsjäger, welches explizit für Löslichkeitsberechnungen von Carbonaten entwickelt wurde [Köni 1999]. Dieses ist jedoch für das in dieser Arbeit zu betrachtende System $K^+, Mg^{2+} // HCO_3^-, Cl^- - H_2O$ nicht verwendbar, da es einerseits keine Kaliumsalze beinhaltet und andererseits keinen Wechselwirkungsparameter enthält, welcher die Löslichkeit von Magnesiumcarbonaten in Abhängigkeit der $MgCl_2$ -Konzentration beschreibt.

6.4.2 Ausdehnung des $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ -Feldes

Berechnung des Löslichkeitsproduktes und der Standard-Gibbs-Energie von $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$:

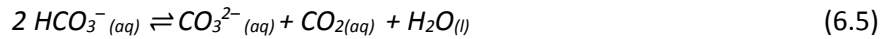
Für das Löslichkeitsprodukt K_L von $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ gilt:

$$K_L = m_{K^+} \cdot m_{Mg^{2+}} \cdot m_{HCO_3^-} \cdot m_{CO_3^{2-}} \cdot \gamma_{\pm}^4 \cdot a_{H_2O}^4 \quad (6.4)$$

mit m_i – Molalität von Stoff i , γ_{\pm} – mittlerer Aktivitätskoeffizient von $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $a(H_2O)$ – Aktivität von H_2O .

Nur die Molalitäten der Kalium-, Magnesium- und Hydrogencarbonationen sind analytisch bestimmbar. Die Molalität der Carbonationen, der mittlere Aktivitätskoeffizient sowie die Aktivität von H_2O musste aus dem thermodynamischen Modell nach Harvie, Møller und Weare [Harv 1984] unter der Annahme, dass die Fugazität von CO_2 1 bar beträgt, berechnet werden. Dafür musste die

Gültigkeit des extrem unsicheren Pitzer-Parameters $\Psi_{Mg,HCO_3,Cl}$ angenommen werden. Weiterhin musste davon ausgegangen werden, dass für das Gleichgewicht



die Gleichgewichtskonstante auch bei hohen $MgCl_2$ -Konzentrationen gilt. Dies wurde jedoch bisher nicht untersucht [Harv 1984].

Das Löslichkeitsprodukt von $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ wurde aus den Zweisalzpunkten von Bayliss und Koch (Punkte 12 – 19 in Tabelle 2 in [Bayl 1952]) (Tabelle 6.5), den Zweisalzpunkten von Gloß (Punkte B – B5 in Tabelle 10 aus [Gloß 1937]) (Tabelle 6.6) sowie den aus eigenen Löslichkeitsversuchen (Tabelle 6.7) auf Grundlage der Daten von Harvie, Møller und Weare [Harv 1984] unter Anwendung der Gleichung 6.1 berechnet.

Damit $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ in den Eingabefile für die Berechnungen mit ChemSage implementiert werden konnte, musste die Standard-Gibbs-Energie $\Delta_B G^0$ für diese Phase berechnet werden. Dabei sind die bei Harvie, Møller und Weare (Tabelle 4 in [Harv 1984]) gegebenen chemischen Standardpotentiale μ_i für die gelösten Ionen und Wasser zu berücksichtigen:

$$\Delta_B G^0 = -RT \left(\frac{\mu_{K^+}^0}{RT} + \frac{\mu_{Mg^{2+}}^0}{RT} + \frac{\mu_{HCO_3^-}^0}{RT} + \frac{\mu_{CO_3^{2-}}^0}{RT} + 4 \frac{\mu_{H_2O}^0}{RT} + \ln K_L \right) \quad (6.6)$$

Tabelle 6.5: Berechnung des Löslichkeitsproduktes und der Standard-Gibbs-Energie für $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ aus den Löslichkeitsdaten nach Bayliss und Koch [Bayl 1952]. Berechnungsgrundlagen: $T = 298,15$ K, $p(ges) = 5$ bar, $f(CO_2) = 1$ bar, Magnesit und Hydromagnesit unterdrückt.

Originaldaten nach [Bayl 1952] in mol/1000 mol (H_2O)				Aktivitäten laut ChemSage-Berechnung a in mol/kg(H_2O)					Löslichkeitsprodukt K_L
K_2^{2+}	Mg^{2+}	Cl_2^{2-}	$(HCO_3)_2^{2-}$	K^+	Mg^{2+}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	H_2O	
22,2	21,9	42,3	1,87	0,9735	0,4765	0,0828	2,49E-5	0,8330	4,603E-7
18,4	19,8	36,4	1,8	0,8121	0,3400	0,0951	3,18E-5	0,8587	4,546E-7
16,9	18,5	33,3	2,15	0,7563	0,2786	0,1035	3,71E-5	0,8721	4,677E-7
16,6	19,1	33,5	2,11	Ionenbilanz nicht erfüllt: Punkt wurde nicht mit einbezogen.					
12,9	16,3	26,7	2,5	0,5854	0,1893	0,1217	4,98E-5	0,8992	4,392E-7
8,31	10	15,3	3,07	0,4079	0,0846	0,1739	9,71E-5	0,9414	4,578E-7
2,88	2,62	0	5,5	0,1687	0,0182	0,3593	3,97E-4	0,9839	4,087E-7
2,85	2,65	0	5,51	0,1670	0,0182	0,3585	3,95E-4	0,9839	4,038E-7
Mittelwert									4,417E-7
Standardabweichung									$\pm 2,57E-8$
Standard-Gibbs-Energie $\Delta_B G^0$ in J/mol									-2836937,4 \pm 147,2

Tabelle 6.6: Berechnung des Löslichkeitsproduktes und der Standard-Gibbs-Energie für $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ aus den Löslichkeitsdaten nach Gloß [Gloß 1937]. Berechnungsgrundlagen: $T = 298,15$ K, $p(ges) = 5$ bar, $f(CO_2) = 1$ bar, Magnesit und Hydromagnesit unterdrückt.

Originaldaten nach [Gloß 1937] in mol/1000 mol (H_2O)				Aktivitäten laut ChemSage-Berechnung a in mol/kg(H_2O)					Löslichkeitsprodukt K_L
$MgCl_2$	$(KCl)_2$	$(KHCO_3)_2$	$Mg(HCO_3)_2$	K^+	Mg^{2+}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	H_2O	
0	0	2,89	3,11	0,1694	0,0181	0,3597	3,98E-4	0,9838	4,110E-7
0,55	1,38	2,47	2,81	0,2206	0,0026	0,3233	3,23E-4	0,9788	5,595E-8
1,17	2,43	1,99	2,82	0,2481	0,0028	0,2916	2,64E-4	0,9748	4,835E-8
2,54	4,51	1,27	2,87	0,3115	0,0403	0,2457	1,89E-4	0,9656	5,066E-7
12,01	13,55	0	2,61	0,6306	0,1654	0,1296	5,62E-5	0,9036	5,062E-7
22,23	24,48	0	1,87	1,0560	0,6289	0,0739	2,03E-5	0,8126	4,347E-7
Mittelwert									3,271E-7
Standardabweichung									$\pm 2,164E-7$
Standard-Gibbs-Energie $\Delta_B G^0$ in J/mol									-2838625,0 \pm 2807,6

Tabelle 6.7: Berechnung des Löslichkeitsproduktes und der Standard-Gibbs-Energie für $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ aus den Löslichkeitsdaten aus eigenen Daten. Berechnungsgrundlagen: $T = 298,15$ K, $p(ges) = 5$ bar, $f(CO_2) = 1$ bar, Magnesit und Hydromagnesit unterdrückt.

Eigene Daten (Mittelwerte der LV 12, 1, 5, 7 aus Tabelle A.23) in mol/kg(H_2O)				Aktivitäten laut ChemSage-Berechnung a in mol/kg(H_2O)					Löslich- keits- produkt
Mg^{2+}	K^+	Cl^-	HCO_3^-	K^+	Mg^{2+}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	H_2O	K_L
0,1372	0,3271	0	0,6015	0,1726	0,0179	0,3612	4,01E-4	0,9837	4,198E-7
0,1610	0,5719	0,4072	0,4867	0,2967	0,0229	0,2782	2,40E-4	0,9743	4,093E-7
0,1497	0,7724	0,6168	0,4550	0,4016	0,0224	0,2518	1,98E-4	0,9683	3,944E-7
0,1278	1,6304	1,4995	0,3864	0,8475	0,0232	0,1950	1,22E-4	0,9415	3,684E-7
0,0984	4,1581	4,0518	0,2995	2,3468	0,0453	0,1339	6,37E-5	0,8513	4,765E-7
Mittelwert									4,137E-7
Standardabweichung									$\pm 4,01E-8$
Standard-Gibbs-Energie $\Delta_b G^0$ in J/mol								$-2837105,4 \pm 235,0$	

Aus Tabelle 6.5 und Tabelle 6.7 ist erkennbar, dass die Berechnung des Löslichkeitsproduktes von $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ aus den Berechnungen auf Grundlage der Daten von Bayliss und Koch im Fehlerbereich der eigenen Versuche liegt.

Die ermittelte Standard-Gibbs-Energie von $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ auf der Datengrundlage nach Gloß (Tabelle 6.6) zeigt eine sehr hohe Standardabweichung von 2,8 kJ/mol. Deshalb wurden diese Werte bei der Berechnung des $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ -Feldes nicht weiter berücksichtigt.

Berechnung des $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ -Feldes: Abb. 6.7 zeigt die Ausdehnung des $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ -Feldes im reziproken System K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , Cl^- – H_2O auf Grundlage der Daten nach Bayliss und Koch und der eigenen Daten. Die Berechnung erfolgte mithilfe von ChemSage und auf Grundlage der Pitzer-Parameter aus Harvie, Møller und Weare [Harv 1984] bei 25°C und einer CO_2 -Fugazität von 1 bar¹⁰. Die thermodynamisch stabileren Phasen Magnesit und Hydromagnesit wurden unterdrückt, weil deren Bildung unter den gewählten Bedingungen aus kinetischen Gründen nicht stattfindet [Hänc 2008].

¹⁰ Der Gesamtdruck muss für den Programm-Input größer sein als die Fugazität von CO_2 . Es wurde willkürlich stets $p_{ges} = 5$ festgelegt. Dass eine Änderung des Gesamtdruckes keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis hat, wurde überprüft.

Die Zweisalzlinien $KCl - KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Abb. 6.7: orangefarbene Linie), $KHCO_3 - KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Abb. 6.8: blaue Linie) und $KCl - KHCO_3$ (Abb. 6.8: magentafarbene Linie) lassen sich mit dem Pitzer-Modell sehr gut beschreiben. Der Fehler liegt innerhalb der Linienbreite in Abb. 6.7 und Abb. 6.8.

Einen wesentlich höheren Fehlerbereich weist die Zweisalzlinie $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O - MgCO_3 \cdot 3H_2O$ auf (Abb. 6.7: schwarze Linie mit grauem Fehlerbalken¹¹). Die Ursachen dafür liegen zum einen in der Nichtbestimmung der Carbonatspezies sowie des gelösten CO_2 bei der titrimetrischen Bestimmung (Kapitel 6.2.3). Zum anderen sind die in Kapitel 6.4.1 beschriebenen Probleme mit den von Harvie, Møller und Weare berechneten Wechselwirkungsparametern β_{Mg,HCO_3}^0 , β_{Mg,HCO_3}^1 sowie $\psi_{Mg,HCO_3,Cl}$ [Harv 1984] als Fehlerquelle des verwendeten Modells zu berücksichtigen.

Insgesamt bestätigt die thermodynamische Modellierung aus den Daten der eigenen Löslichkeitsversuche die Ausdehnung des $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ -Feldes, wie sie von Bayliss und Koch [Bayl 1952] ermittelt wurde.

Um eine Tendenz des Einflusses der CO_2 -Fugazität auf die Größe des $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ -Feldes zu erhalten, wurde die Zweisalzlinie $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O - MgCO_3 \cdot 3H_2O$ bei CO_2 -Fugazität von 2 bar berechnet (Abb. 6.7: grüne Linie). Demnach dehnt sich das Existenzgebiet von $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ bei zunehmendem CO_2 -Druck auf Kosten des $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ -Gebietes aus.

¹¹ Der Fehlerbereich ergibt sich durch die Beachtung der Standardabweichung von $\Delta_b G^\circ(KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ aus den Berechnungen der eigenen LV (Tabelle 6.7).

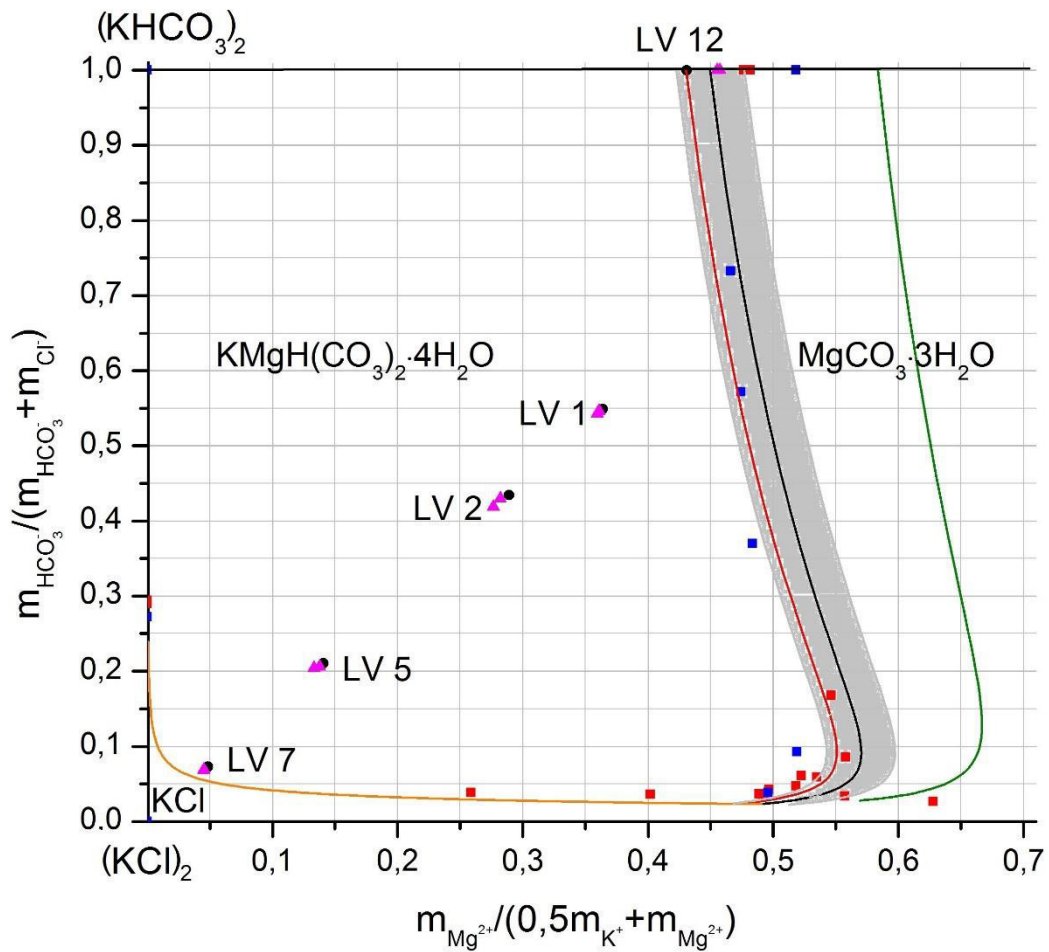


Abb. 6.7: Ausdehnung des $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ -Feldes im System K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , Cl^- – H_2O bei $25^\circ C$ und $p(CO_2) = 1$ bar nach Jänecke und Le Chatelier [Find 1958]. ■ von Gloß [Gloß 1937] bestimmte Zwei- und Dreisalzpunkte, ■ von Bayliss und Koch [Bayl 1952] bestimmte Zwei- und Dreisalzpunkte, ● Ansatzberechnungen für LV, ▲ aus eigenen LV bestimmte Punkte (der analytische Fehler liegt innerhalb der Symbolgröße), Rote Linie: nach den Daten von Bayliss und Koch berechnete Zweisalzlinie $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ($\Delta_B G(KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O) = -2836937,4$ J/mol), Schwarze Linie: nach eigenen LV berechnete Zweisalzlinie $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ($\Delta_B G(KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O) = -2837105,4$ J/mol), Grauer Bereich: Fehlerbalken der schwarzen Zweisalzlinie, Orange Linie: Zweisalzlinie $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – KCl , Grüne Linie: nach eigenen LV berechnete Zweisalzlinie $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ bei einer CO_2 -Fugazität von 2 bar ($\Delta_B G(KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O) = -2837105,4$ J/mol).

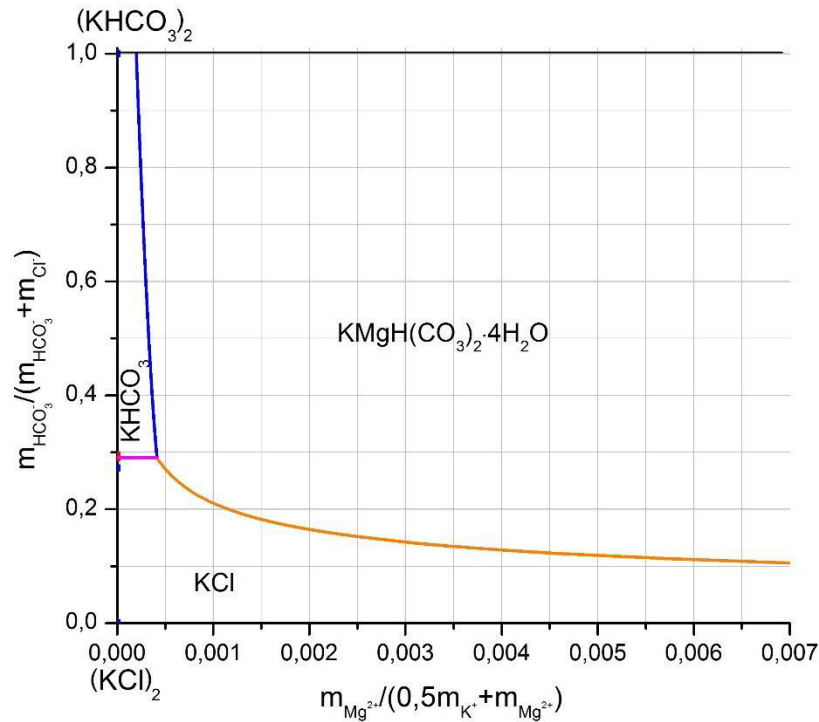


Abb. 6.8: Ausschnitt des Phasendiagramms K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , Cl^- – H_2O bei $25^\circ C$ und $p(CO_2) = 1$ bar nach Jänecke und Le Chatelier [Find 1958]. Orange Linie: Zweisalzlinie $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – KCl , Blaue Linie: Zweisalzlinie $KHCO_3$ – $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$, Magentafarbene Linie: Zweisalzlinie $KHCO_3$ – KCl .

6.4.3 Berechnung der Löslichkeitskurve von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ im System Mg^{2+} // Cl^- , HCO_3^- – H_2O

Berechnung des Löslichkeitsproduktes und der Standard-Gibbs-Energie von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$:

Aus den Löslichkeitsdaten für $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ sollten mithilfe von ChemSage auf Grundlage der Datenbasis von Harvie, Møller und Weare [Harv 1984] das Löslichkeitsprodukt und die Standard-Gibbs-Energie für $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ berechnet werden. Die Löslichkeitskonstante K_L ergibt sich aus der Gleichung

$$K_L(MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O) = a_{Mg^{2+}}^2 \cdot a_{Cl^-}^2 \cdot a_{CO_3^{2-}} \cdot a_{H_2O}^7 = m_{Mg^{2+}}^2 \cdot m_{Cl^-}^2 \cdot m_{CO_3^{2-}} \cdot \gamma_{\pm}^5 \cdot a_{H_2O}^7 \quad (6.7)$$

mit a_i – Aktivität des Stoffes i , m_i – Molalität des Stoffes i , γ_{\pm} – mittlerer Aktivitätskoeffizient für $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$.

Analytisch bestimmbar sind nur die Molalitäten von HCO_3^- , Cl^- sowie Mg^{2+} (aus Ionenbilanz errechnet). Diese wurden neben der Wassermenge von 1 kg, der Fugazität für CO_2 von 1 bar, einer Temperatur von 298,15 K und einem Gesamtdruck von 5 bar¹⁰ bei Unterdrückung der Bodenkörper Magnesit und Hydromagnesit zur Berechnung der Aktivitäten der Ionen und des Wassers mit dem Modell nach Harvie, Møller und Weare [Harv 1984] vorgeben. Aus diesen wurde im Anschluss die

Löslichkeitskonstante berechnet. Auch hier musste die Gültigkeit des extrem unsicheren Pitzer-Parameters $\Psi_{Mg,HCO_3,Cl}$ sowie die Nichtbeeinflussung des HCO_3^-/CO_3^{2-} -Gleichgewichts (Reaktionsgleichung 6.5) durch hohe $MgCl_2$ -Konzentrationen angenommen werden.

Schließlich lässt sich daraus unter Berücksichtigung der chemischen Standardpotentiale μ_i^0 der gelösten Spezies (Tabelle 4 in [Harv 1984]) die Standard-Gibbs-Energie $\Delta_B G^0$ von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ berechnen (Tabelle 6.8):

$$\Delta_B G^0 = -RT \left(2 \frac{\mu_{Mg^{2+}}^0}{RT} + 2 \frac{\mu_{Cl^-}^0}{RT} + \frac{\mu_{CO_3^{2-}}^0}{RT} + 7 \frac{\mu_{H_2O}^0}{RT} + \ln K_L \right) \quad (6.8)$$

Die Beträge der berechneten Standard-Gibbs-Energie steigen mit zunehmendem Chloridgehalt um bis zu 4,48 kJ/mol (Tabelle 6.8). Bereits diese Abweichung deutet darauf hin, dass das Modell nach Harvie, Møller und Weare [Harv 1984] nicht alle Wechselwirkungen der carbonathaltigen Spezies adäquat beschreibt.

Bei den Datenpunkten 10 und 11 von Moshkina und Yaroslavtseva [Mosh 1970] und LV 14 erhält man bei der Forderung $f(CO_2) = 1$ bar eine negative CO_2 -Menge. Dies bedeutet, dass CO_2 frei werden muss, um die geforderte Fugazität einzustellen. Demnach ist der CO_2 -Druck bei diesen Versuchen nach der Berechnung mittels ChemSage größer als 1 bar. Deshalb wurden diese Werte für die Mittelwertberechnung nicht berücksichtigt (Tabelle 6.8).

Der Mittelwert der eigenen Versuche weicht vom Mittelwert aus den Daten von Moshkina und Yaroslavtseva [Mosh 1970] nur um 0,5 kJ/mol ab. Diese Differenz ist geringer als die Abweichung der Einzelwerte, welche zur Mittelwertbildung verwendet wurden.

Tabelle 6.8: Berechnung des Löslichkeitsproduktes und der Standard-Gibbs-Energie für $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$. Berechnungsgrundlagen: $T = 298,15\text{ K}$, $p(\text{ges}) = 5\text{ bar}$, $f(CO_2) = 1\text{ bar}$, Magnesit und Hydromagnesit unterdrückt.

Originaldaten nach Moshkina und Yaroslavtseva (Tabelle 1 in [Mosh 1970]) in Mass-%				Aktivitäten laut ChemSage-Berechnung in mol/kg(H ₂ O)				Löslichkeits- produkt K _L	Standard-Gibbs-Energie Δ _B G° in J/mol
Versuch	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	H ₂ O	Mg ²⁺	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻		
10	7,562	21,82	0,412	0,52415	20,408	88,846	9,49E-7	0,0339*	-3368451*
11	7,669	22,15	0,372	0,51109	23,544	96,979	7,12E-7	0,0338*	-3368459*
12	8,320	24,17	0,160	0,42888	59,620	169,90	7,30E-8	0,0200	-3369761
13	8,603	25,04	0,086	0,39278	91,785	219,43	1,46E-8	0,0085	-3371869
14	8,720	25,39	0,066	0,37883	109,67	242,02	7,06E-9	0,0056	-3372931
				Mittelwert (Versuche 12, 13, 14) ± Standardabweichung				0,0114 ± 0,0076	-3371520 ± 1613
Eigene Daten (Mittelwerte der LV a und b (Tabelle A.27) in mol/kg(H ₂ O))				Aktivitäten laut ChemSage-Berechnung in mol/kg(H ₂ O)				Löslichkeits- produkt K _L	Standard-Gibbs-Energie Δ _B G° in J/mol
Versuch	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	H ₂ O	Mg ²⁺	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻		
LV 9	5,4411	10,8637	0,0185	0,37925	108,360	242,06	9,35E-9	0,0073	-3372273
LV 10	5,1776	10,3249	0,0304	0,41512	70,147	187,13	3,94E-8	0,0144	-3370574
LV 11	4,7544	9,4653	0,0435	0,47453	35,440	124,14	1,58E-7	0,0166	-3370221
LV 14	4,4275	8,7401	0,1149	0,52605	19,944	87,70	1,26E-6	0,0429*	-3368870*
				Mittelwert (LV 9, 10, 11) ± Standardabweichung				0,0127 ± 0,0429	-3371023 ± 1097

* Werte wurden im Weiteren nicht einbezogen, da $n(CO_2) < 0$.

Modellierung der Löslichkeitskurve von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ und analytische Probleme: Abb. 6.9 zeigt die auf Grundlage der in Tabelle 6.8 angegebenen Standard-Gibbs-Energie von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ berechneten Löslichkeitskurven.

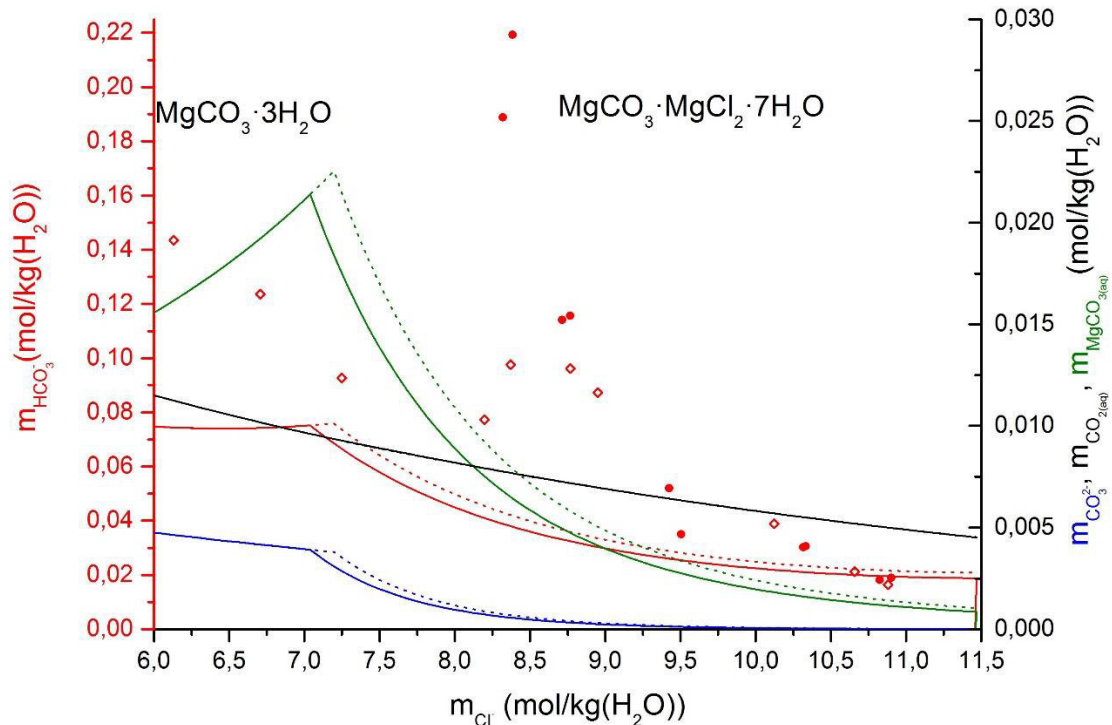


Abb. 6.9: Modellierung der Löslichkeitskurve von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$. \diamond Löslichkeitspunkte nach Moshkina und Yaroslavtseva [Mosh 1970], \bullet eigene Ergebnisse, durchgängige Linien: Berechnung mit $\Delta_B G^\circ(MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O) = -3371520 \text{ J/mol}$, gestrichelte Linien: $\Delta_B G^\circ(MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O) = -3371023 \text{ J/mol}$, rote Linien: berechnete Molalität an $HCO_3^-(aq)$, blaue Linien: berechnete Molalität an $CO_3^{2-}(aq)$, grüne Linien: berechnete Molalität an $MgCO_3(aq)$, schwarze Linie: berechnete Molalität an $CO_2(aq)$.

Aus Abb. 6.9 ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

- Der Unterschied von 503 J/mol bei der Standard-Gibbs-Energie für $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ zwischen den Daten von Moshkina und Yaroslavtseva [Mosh 1970] und den eigenen Daten (Tabelle 6.8) bewirkt nur eine geringfügige Verschiebung des Zweisalzpunktes $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O / MgCO_3 \cdot 3H_2O$ von $m_{Cl^-} = 7,039$ auf $7,197 \text{ mol/kg(H}_2\text{O)}$. Laut experimentellen Ergebnissen und den Literaturdaten sollte sich der Zweisalzpunkt jedoch bei etwa $m_{Cl^-} = 8,4 - 8,7 \text{ mol/kg(H}_2\text{O)}$ befinden.
- Weiterhin liegen die berechneten Konzentrationskurven der Hydrogencarbonationen bei Chloridionenkonzentrationen unter $10,5 \text{ mol/kg(H}_2\text{O)}$ deutlich unterhalb der ermittelten Löslichkeitspunkte von Moshkina und Yaroslavtseva und der eigenen Arbeit. Damit zeigt sich,

dass das Modell nach Pitzer mit den Parametern nach Harvie, Møller und Weare [Harv 1984] die Löslichkeitskurve nicht realitätsnah beschreiben kann und deshalb Anpassungen nötig sind.

- Bei sehr hohen Chloridionenkonzentrationen von 11,47 mol/kg(H_2O) ist die Konzentration der Carbonationen im Vergleich zu den Hydrogencarbonationen um einen Faktor von 1600 – 1780 niedriger. Anders verhält es sich bei niedrigeren Chloridionenkonzentrationen: An den modellierten Zweisalzpunkten beträgt dieser Faktor nur 19,2 – 20,0. Als noch signifikanter erweist sich der Beitrag von $MgCO_{3(aq)}$. Hier liegt der Faktor $m(HCO_3^-)/m(MgCO_{3(aq)})$ nur zwischen 3,4 und 22,1.
- Die Konzentration des gelösten CO_2 sinkt mit steigender Chloridionenkonzentration und liegt im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,005 mol/kg(H_2O).

Die Berechnungen zeigen, dass die Konzentrationen der Carbonatspezies und das gelöste CO_2 keine zu vernachlässigende Größen darstellen, sondern bei sinkender Chloridionenkonzentration zunehmend an Einfluss gewinnen. Um genauere Löslichkeitsdaten zu erhalten, welche eine sinnvolle Grundlage für die thermodynamische Modellierung bieten, wäre es nötig, diese im Experiment getrennt zu erfassen. Dies zieht jedoch einige analytische Probleme nach sich, für welche im Rahmen dieser Arbeit keine Lösung gefunden werden konnte:

- Die Bestimmung der Ionengehalte sollte im besten Fall *in situ* erfolgen, da eine Filtration der Lösung und anschließende Analyse unter normaler Atmosphäre stets zu einer Verschiebung der Gleichgewichtslage von HCO_3^- und CO_2/CO_3^{2-} führt.
- Prinzipiell sind Carbonat- und Hydrogencarbonationenkonzentrationen mithilfe der Ramanspektroskopie bis zu sehr geringen Konzentrationen bestimmbar, wie Rudolph, Irmer und Königsberger [Rudo 2008] anhand einer reinen $KHCO_3$ -Lösung bis $m(HCO_3^-) = 0,0022$ mol/kg(H_2O) und $m(CO_3^{2-}) = 0,000019$ mol/kg(H_2O) gezeigt haben. Zum Test wurde die Suspension sowie die abfiltrierte Lösung aus LV 13 ($m(HCO_3^- + 2 CO_3^{2-}) \approx 0,2$ mol/kg(H_2O)) mit dem Ramanspektrometer RFS100/S (Bruker) analysiert. In den Ramanspektren ließen sich jedoch keine Banden von gelösten Hydrogencarbonat- bzw. Carbonationen erkennen.
- Die Lage des Gleichgewichts $CO_2 - CO_3^{2-}$ und HCO_3^- steht im Zusammenhang mit dem pH-Wert. Insofern könnte mithilfe der Kombination von pH-Wertmessung und der Bestimmung der Hydrogencarbonationenkonzentration auf die Konzentration der Carbonationen geschlossen werden. Hier gilt es allerdings zu berücksichtigen, dass der gemessene pH-Wert in konzentrierten Salzlösungen ($m < 0,1$ mol/kg(H_2O)) nicht nach der klassischen Definition mit

der Konzentration der Hydroniumionen korreliert werden kann. Vielmehr hängt diese auch von der Zusammensetzung und der Konzentration der Lösung ab [Altm 2003; Oest 2009].

Variation von Pitzer-Parametern, Probleme und Grenzen des Pitzer-Modells: Aufgrund der in Kapitel 6.4.1 beschriebenen Probleme mit den von Harvie, Møller und Weare berechneten Wechselwirkungsparametern β_{Mg,HCO_3}^0 , β_{Mg,HCO_3}^1 sowie $\psi_{Mg,HCO_3,Cl}$ [Harv 1984] wurde trotz der Ungenauigkeit der analytischen Ergebnisse getestet, ob sich die modellierten Löslichkeitskurven durch eine einfache Veränderung dieser Pitzer-Parameter verbessern lassen. In Abb. 6.10 sind beispielhafte Variationen von β_{Mg,HCO_3}^0 (rote und blaue Linie) und $\psi_{Mg,HCO_3,Cl}$ (grün gestrichelte Linie) dargestellt.

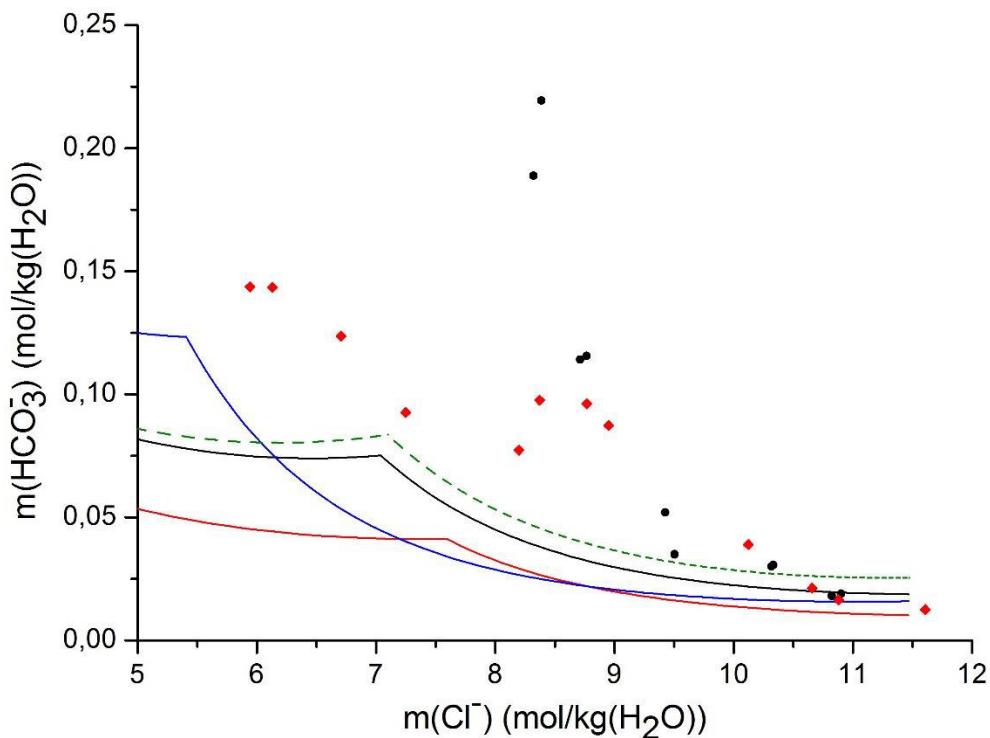


Abb. 6.10: Auswirkungen der Variation der Wechselwirkungsparameter β_{Mg,HCO_3}^0 bzw. $\psi_{Mg,HCO_3,Cl}$ auf die Löslichkeitskurven von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$. Schwarze Linie: $\beta_{Mg,HCO_3}^0 = 0,329$, $\psi_{Mg,HCO_3,Cl} = -0,096$ – Originalwerte nach [Harv 1984], $\Delta_B G^\circ(MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O) = -3371520$ J/mol, Rote Linie: $\beta_{Mg,HCO_3}^0 = 0,4125$, $\psi_{Mg,HCO_3,Cl} = -0,096$, $\Delta_B G^\circ(MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O) = -3369765$ J/mol, Blaue Linie: $\beta_{Mg,HCO_3}^0 = 0,2475$, $\psi_{Mg,HCO_3,Cl} = -0,096$, $\Delta_B G^\circ(MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O) = -3376978$ J/mol, Grün gestrichelte Linie: $\beta_{Mg,HCO_3}^0 = 0,329$, $\psi_{Mg,HCO_3,Cl} = -0,1$, $\Delta_B G^\circ(MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O) = -3371341$ J/mol, ♦ Löslichkeiten nach Moshkina und Yaroslavlseva [Mosh 1970], ● Eigene Ergebnisse.

Abb. 6.10 belegt, dass eine einfache Variation der Pitzer-Parameter nicht zu einer besseren Anpassung der berechneten Löslichkeitskurve an die analytisch ermittelten Daten führt. Dies bedeutet, dass auch mit einer Neubestimmung von β_{Mg,HCO_3}^0 , β_{Mg,HCO_3}^1 sowie $\psi_{Mg,HCO_3,Cl}$ mit dem

Pitzer-Modell die Löslichkeitskurven im System Mg^{2+} // Cl^- , HCO_3^- – H_2O bei hohen $MgCl_2$ -Konzentrationen nicht realitätsgetreu beschrieben werden können. Um dieses Ziel zu erreichen, ist die Berücksichtigung weiterer Wechselwirkungen, wie die Komplexbildung der Magnesiumionen mit den Carbonationen, nötig.

6.5 Fazit

Während die Bodenkörper KCl , $KHCO_3$, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ und $KMgCl_2 \cdot 6H_2O$ im reziproken System K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , HCO_3^- – H_2O bei einem CO_2 -Druck von 1 bar und einer Temperatur von $25^\circ C$ in der Datenbasis nach Harvie, Møller und Weare [Harv 1984] zur thermodynamischen Modellierung nach Pitzer implementiert sind, fehlen Angaben zu den Doppelsalzen $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ und $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$. Um die wenigen Löslichkeitsdaten aus der Literatur für diese beiden Salze zu verifizieren und diese in das Modell einfügen zu können, wurden eigene Löslichkeitsversuche durchgeführt. Dazu wurde $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ in verschiedenen konzentrierten KCl -Lösungen und $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ in unterschiedlich konzentrierten $MgCl_2$ -Lösungen untersucht. Nach der Gleichgewichtseinstellung wurden die Ionengehalte der Lösungen (Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- + CO_3^{2-}) nasschemisch bestimmt und die Bodenkörper mittels Ramanspektroskopie charakterisiert. Aus den erhaltenen Daten wurden anschließend die Löslichkeitsprodukte und die Standard-Gibbs-Energien dieser Phasen als Grundlage für die thermodynamische Modellierung berechnet.

Die Literaturdaten von Bayliss und Koch [Bayl 1952] zur Ausdehnung des Existenzgebietes von $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ wurden bestätigt. Die thermodynamische Modellierung bildet die experimentellen Löslichkeitsdaten gut ab, wobei die Zweisalzlinie $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ einen wesentlich größeren Fehlerbalken als die Zweisalzlinien $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – $KHCO_3$ und $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – KCl aufweist. Die Lage der Zweisalzlinie $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ist stark abhängig von der CO_2 -Fugazität. Eine Erhöhung dieser bewirkt eine Ausdehnung des Existenzgebietes von $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ zu höheren Magnesiumionenkonzentrationen.

Die Löslichkeitsversuche von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ im Randsystem Mg^{2+} // Cl^- , HCO_3^- – H_2O bestätigen die Angaben von Moshkina und Yaroslavtseva [Mosh 1970], wohingegen die von Trendafelov, Markov und Balarev [Tren 1981] berechneten Löslichkeitspunkte für $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ etwas zu hohe Hydrogencarbonationenkonzentrationen aufweisen. Es ist nicht gelungen mit dem Pitzer-Modell nach Harvie, Møller und Weare [Harv 1984] die Löslichkeitskurve zu berechnen.

Als Ursachen für die Ungenauigkeit der thermodynamischen Modellierung der Zweisalzlinie $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ sowie der Nichtdarstellbarkeit der Löslichkeitskurve von

$MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ im Randsystem Mg^{2+} // Cl^- , HCO_3^- – H_2O sind Ungenauigkeiten bei der analytischen Bestimmung (Summenbestimmung von HCO_3^- und CO_3^{2-} , Nichtbestimmung des gelösten CO_2 und die Veränderung der Gleichgewichtslage bei der Probennahme) einerseits und Probleme des verwendeten thermodynamischen Modells andererseits zu nennen. Es konnte gezeigt werden, dass das Modell nach Harvie, Møller und Weare [Harv 1984] die Löslichkeitskurven von Magnesiumcarbonaten bei hohen $MgCl_2$ -Konzentrationen nicht realitätsgetreu beschreiben kann.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Während feste Alkalimetallhydrogencarbonate bekannt sind, gibt es keine Minerale, welche ausschließlich höherwertige Kationen und Hydrogencarbonationen enthalten. Auch zur synthetischen Darstellung dieser finden sich in der Literatur nur sehr wenige Hinweise. Die Ursachen dafür liegen zum einen in der schlechten Löslichkeit der Carbonate höherwertiger Kationen begründet, wodurch es zur Verschiebung des $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ -Gleichgewichts und damit zur Abreicherung der Hydrogencarbonationen kommt. Andererseits lässt sich die Instabilität bei vielen höherwertigen Kationen durch die hohe Differenz der elektrostatischen Bindungsstärken zwischen dem Hydrogencarbonat- und dem Kation erklären.

Im Rahmen der Arbeit wurde den Literaturhinweisen zur Existenz von folgenden festen Hydrogencarbonaten höherwertiger Kationen nachgegangen:

- **$\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$** : Das erstmals von Isaacs [Isaa 1963] beschriebene Salz erwies sich als basisches Nickelcarbonat der Summenformel $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O}\cdot(6-8)\text{H}_2\text{O}$. Die Zusammensetzung wurde durch thermoanalytische Untersuchungen in Kombination mit der Elementaranalyse sowie der Kristallstrukturanalyse aus Röntgenpulverdaten erhalten.
- **$\text{Gd}(\text{HCO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$** : Die in der Literatur [Furm 1981; Vráť 1959] beschriebenen Syntheserouten für dieses Salz konnten nicht nachvollzogen werden. Stattdessen wurden Gadoliniumcarbonate bzw. das Formiat erhalten.
- **$\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$** : Auch die Darstellung dieses Lanthanoidhydrogencarbonats konnte nicht nachvollzogen werden. Die Betrachtung der Kristallstruktur sowie der Versuch diese selbst aus den publizierten Rohdaten [Rohr 1974] zu lösen, begründen, u.a. aufgrund des geringen Messbereiches und Hinweisen auf Datensatzfehler, berechtigte Zweifel an der Korrektheit der Kristallstruktur.
- **$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$** : Auf Basis der in der Literatur [Haeh 1924c; Poni 1963] beschriebenen Synthesebedingungen wurden zahlreiche Versuche mit Nesquehonitsuspensionen bei niedrigen Temperaturen und hohen CO_2 -Drücken bis 56 bar durchgeführt. Die XRPD-Charakterisierung der Produkte in der Kälte ergab jedoch, dass stets CO_2 -Chlathrate gebildet wurden. Eine magnesiumhydrogencarbonathaltige Phase konnte nicht nachgewiesen werden. Es gibt jedoch Hinweise auf die Bildung weiterer bisher unbekannter Phasen im System Mg^{2+} , Cl^- , $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ bei sehr hohen CO_2 -Drücken [Müll 2013b]. Systematische Folgeuntersuchungen zu diesem System erscheinen deshalb lohnenswert.
- **$[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HCO}_3)_3]\text{Cl}$** : Die Synthese dieses hydrogencarbonathaltigen Magnesiumchlorids gelang nach den in der Literatur [Dinn 2008] angegebenen Bedingungen nicht.

- **$\text{CsMgH}(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$** : Während die Synthesemöglichkeiten und Kristallstrukturen der kalium- und rubidiumhaltigen analogen Verbindungen bekannt sind, ist die Darstellung dieses Caesiumsalzes nicht gelungen. Stattdessen wurde ein Salz der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ hergestellt, charakterisiert und dessen Kristallstruktur ermittelt.

Damit wurde die Existenz dieser Hydrogencarbonate unter den in der Literatur angegebenen Bedingungen widerlegt. Stattdessen wurden die in Tabelle 7.1 aufgeführten Carbonate (sowie ein Nitrat) synthetisiert, charakterisiert und deren Kristallstrukturen bestimmt.

Tabelle 7.1: Aufgeklärte Strukturen von Verbindungen.

Verbindung	Kristallsystem, Raumgruppe	Charakterisierungsmethoden
$\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 6 - 8$)	kubisch, $P\bar{4}3m$	XRPD, TG/DTA, TG/DSC/FT-IR, Elementaranalyse, temperaturabhängige XRPD, FT-IR-Spektroskopie, Ramanspektroskopie, UV/Vis-Spektroskopie, REM, Strukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten
$\text{NiCO}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	monoklin, $P2_1/m$	XRPD, TG/DTA, TG/IR, Elementaranalyse, chemische Analyse IR-Spektroskopie, Ramanspektroskopie, UV/Vis-Spektroskopie, REM, Stabilitätsuntersuchungen bei 25, 40 und 60°C, Strukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten
$\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	orthorhombisch, $Pbam$	XRPD, Ramanspektroskopie, Mikroskopische Aufnahmen, Strukturbestimmung aus Einkristalldaten mittels Röntgenstrahlung
$\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	monoklin, $C1c1$	XRPD, TG/DTA, FT-IR-Spektroskopie, Ramanspektroskopie, REM, Strukturbestimmung aus Einkristalldaten mittels Synchrotronstrahlung
$\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	monoklin, $P 2_1/n$	XRPD, TG/DTA, FT-IR-Spektroskopie, REM, Strukturbestimmung aus Einkristalldaten mittels Röntgenstrahlung
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	triklin, $P\bar{1}$	XRPD, TG/DTA, Strukturbestimmung aus Einkristalldaten mittels Röntgenstrahlung

$\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O}\cdot(6-8)\text{H}_2\text{O}$ stellt die erste aufgeklärte Struktur eines basischen Nickelcarbonats dar. Die hochsymmetrische Raumgruppe sowie die Einlagerung von zeolithartigem Wasser in die käfigartige Struktur sind bisher einzigartig für basische Metallcarbonate.

$\text{NiCO}_3\cdot5,5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCO}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$, welche die wasserreichsten Carbonate des Nickels und des Magnesiums sind, wurden synthetisiert, charakterisiert und deren Kristallstrukturen bestimmt. Die Verbindungen zeigen im Hinblick auf die paarweise Verknüpfung der Metall-Sauerstoff-Oktaeder strukturelle Gemeinsamkeiten. Sowohl der Hellyerit, dessen Wassergehalt mit $5,5 \text{ H}_2\text{O}$ pro Formeleinheit geklärt werden konnte, als auch $\text{MgCO}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ sind nur bei tiefen Temperaturen stabil. In zukünftigen Untersuchungen sollten einerseits die Umwandlungsprodukte von Hellyerit bei erhöhten Temperaturen aus Langzeitversuchen charakterisiert werden, andererseits die Synthesebedingungen und Stabilitätsbereiche von $\text{MgCO}_3\cdot5\text{H}_2\text{O}$ in Abgrenzung zum $\text{MgCO}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ näher untersucht werden.

Das nur in konzentrierten Magnesiumchloridlösungen stabile Doppelsalz $\text{MgCO}_3\cdot\text{MgCl}_2\cdot7\text{H}_2\text{O}$ konnte entsprechend den Literaturangaben [Schm 1960] dargestellt und seine Kristallstruktur bestimmt werden. Es stellt damit das bisher einzige bekannte neutrale chloridhaltige Magnesiumcarbonat bei Raumtemperatur dar. Die Kristallstruktur besteht aus Doppelketten kantenverknüpfter MgO -Oktaeder, an welche die Carbonateinheiten und alle Wassermoleküle gebunden sind. Dazwischen befinden sich die Chloridionen. Trockenes $\text{MgCO}_3\cdot\text{MgCl}_2\cdot7\text{H}_2\text{O}$ zersetzt sich an Luft zu Chlorartinit.

Mit der Kristallisation von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5\cdot10\text{H}_2\text{O}$ wurde ein neuer Typ eines carbonathaltigen Doppelsalzes des Magnesiums synthetisiert. Dessen Kristallstruktur unterscheidet sich in der Verknüpfung der MgO -Oktaeder deutlich von den Strukturen der magnesiumhaltigen Doppelsalze mit Hydrogenbis(carbonato)-Anionen, $\text{AMgH}(\text{CO}_3)_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$) [Dahm 2002], als auch der des Baylissit-Typs, $\text{A}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$), bzw. $\text{Cs}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$ [Zhen 1999].

Schließlich wurden ausgewählte Fragestellungen zur Phasenbildung im System $\text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ bei 25°C und einem CO_2 -Druck von 1 bar untersucht. Durch eigene Löslichkeitsversuche von $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Chloridionenkonzentrationen konnte die Ausdehnung des $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$ -Feldes mit dem thermodynamischen Modell nach Pitzer auf Grundlage der Daten von Harvie, Møller und Weare [Harv 1984] berechnet werden. Damit wurden die gefundenen Zweisalzpunkte von Bayliss und Koch [Bayl 1952] bestätigt.

Die Löslichkeitsversuche von $\text{MgCO}_3\cdot\text{MgCl}_2\cdot7\text{H}_2\text{O}$ bestätigen die von Moshkina und Yaroslavtseva [Mosh 1970] gefundenen Werte in Abhängigkeit der MgCl_2 -Konzentration. Diese Löslichkeitskurve

lässt sich jedoch nicht mit dem Pitzer-Modell nach Harvie, Møller und Weare [Harv 1984] berechnen. Die Gründe hierfür sind zum einen in der analytischen Bestimmung und zum anderen bei dem verwendeten Modell selbst zu suchen. Es wurde gezeigt, dass weitere Untersuchungen notwendig sind, in welchen die Probleme bei der Probenanalytik gelöst sowie weitere Wechselwirkungen der Ionen bei hohen MgCl_2 -Konzentrationen berücksichtigt werden.

8 Experimentelles

8.1 Chemikalien

Die Tabelle 8.1 enthält die verwendeten Chemikalien sowie deren Herkunft und Reinheit.

Tabelle 8.1: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Formel	Hersteller	Reinheit
Aceton	C_3H_6O		Fassware
Caesiumcarbonat	Cs_2CO_3	Merck	$\geq 99,5 \%$
Kohlenstoffdioxid (Gasflasche)	CO_2	Praxair	2.5
Kohlenstoffdioxid (Steigrohrflasche)	CO_2	Praxair	2.5
EDTA (0,05 molar)	$C_{10}H_{16}N_2O_8$		Ampulle
Ethanol	C_2H_5OH		Fassware
Gadolinium(III)oxid	Gd_2O_3	Sigma-Aldrich	$\geq 99,9 \%$
Holmium(III)oxid	Ho_2O_3	Sigma-Aldrich	$\geq 99,9 \%$
Kaliumcarbonat	K_2CO_3	AppliChem	$\geq 99,5 \%$
Kaliumchlorid	KCl	VK Labor- und Feinchemikalien	p. a.
Kaliumhydrogencarbonat	$KHCO_3$	Carl Roth	$\geq 99 \%$
Magnesiumchlorid-Hexahydrat	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Fluka	$\geq 98 \%$
Magnesiumhydroxid	$Mg(OH)_2$	Fluka	p. a.
Magnesiumnitrat-Hexahydrat	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	n. a.	p. a.
Magnesiumoxid	MgO	Magnesia M2329	p. a.
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	Carl Roth	$\geq 99 \%$
Natriumhydrogencarbonat	$NaHCO_3$	KMF	$\geq 99 \%$
Natronlauge (0,1 molar)	NaOH		Ampulle
Nickelchlorid-Hexahydrat	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	VWR	$\geq 99 \%$
Nickelnitrat-Hexahydrat	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	n. a.	n. a.
pH-Pufferlösungen	pH = 4, 7, 10 ($\pm 0,02$)	Carl Roth	n. a.
Rubidiumcarbonat	Rb_2CO_3	Fluka	$\geq 99 \%$
Saccharose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	n. a.	n. a.
Salzsäure (0,1 molar)	$HCl_{(aq)}$		Ampulle
Silbernitratlösung (0,1 molar)	$AgNO_3$		Ampulle

8.2 Analysenmethoden

8.2.1 Nasschemische Analysen

Chlorid-Bestimmung: Die Chloridionenkonzentration wurde potentiometrisch mithilfe eines Titrators (Autosampler InMotion, Mettler Toledo) bestimmt. Als Elektrode diente die kombinierte Silberringelektrode DM 141-SC (Mettler Toledo). Als Maßlösung wurde eine 0,1 molare AgNO_3 -Lösung verwendet. Es wurden jeweils Dreifachbestimmungen durchgeführt.

Säure-Base-Titration: Die Bestimmung der Hydrogencarbonat- und Carbonationenkonzentration erfolgte potentiometrisch mithilfe einer pH-Elektrode der Firma Thermo Fisher Scientific. Als Maßlösung diente eine 0,01 molare Salzsäurelösung. Die Elektrode wurde mit drei pH-Pufferlösungen (bei pH = 4, 7 und 10) kalibriert. Während der Messung wurde die Analysenlösung auf 25°C temperiert. Um eine Verfälschung des Messergebnisses durch CO_2 aus der Luft zu minimieren, wurde die Probelösung mit abgekochtem Wasser verdünnt und das Gefäß während der Titration mit Parafilm verschlossen. Aus der Änderung der gemessenen Spannung in Abhängigkeit der zugegebenen Menge der Maßlösung wurde der Äquivalenzpunkt bestimmt. Es wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt.

Magnesium-Bestimmung: Die Magnesiumionenkonzentration wurde mithilfe eines Titrators (Autosampler InMotion, Mettler Toledo) bestimmt. Zur Erkennung des Äquivalenzpunktes wurde die Phototrode DP5 (Mettler Toledo) eingesetzt. Als Indikator wurde Eriochromschwarz T verwendet. Zur Einstellung des pH-Wertes auf ca. 10 wurde zur Analysenlösung eine ammoniakalische Pufferlösung zugesetzt. Als Analysenlösung diente eine 0,05 M EDTA-Lösung. Es wurden jeweils Dreifachbestimmungen durchgeführt.

Nickel-Bestimmung: Der Nickelgehalt von Hellyerit wurde titrimetrisch bestimmt. Dafür wurde der Feststoff in warmer 1 molarer Salpetersäurelösung gelöst und mit 0,05 M EDTA-Lösung titriert. Zur Einstellung des pH-Wertes auf 4-5 wurde zur Analysenlösung eine Essigsäure/Natriumacetat-Pufferlösung zugegeben. Als Indikator diente PAN (1-(2-pyridylazo)2-naphtol) und als Coindikator Cu-EDTA-Lösung.

8.2.2 Spektroskopische Methoden

FT-IR-Spektroskopie: Die FT-IR-Spektren der Feststoffe wurden mit dem Gerät Thermo Scientific Nicolet 380 aufgenommen. Als Messbedingungen wurden eine spektrale Auflösung von 6 cm^{-1} und eine Scanzahl von 256 pro Messung eingestellt. Die Feststoffe wurden im Vorfeld mit KBr zu Tabletten verpresst.

Ramanspektroskopie: Die *in situ*-Ramanspektren von einigen Autoklavversuchen sowie die Ramanmessungen der Nickelcarbonate wurden mit dem Raman-Spektrometer innoRam™ der Firma Polytech (Laserleistung: 50 mW, Anregung: 532 nm, Spektralbereich: 0 – 3040 cm⁻¹) aufgenommen. Für die Aufnahmen wurde jeweils eine Scanzeit von 10000 ms und eine Scanzahl von 100 eingestellt. Dieses Spektrometer besitzt eine flexible Messsonde, sodass damit die Probe direkt im Autoklav durch ein Saphirfenster untersucht werden konnte.

Andere Ramanmessungen wurden mit dem FT-Spektrometer RFS100/S der Firma Bruker (Nd:YAG Laser, Anregung: 1064 nm) durchgeführt. Es wurde jeweils eine Scanzahl von 200 und eine Laserleistung von 200 mW eingestellt. Der Vorteil dieses Spektrometers liegt in der höheren Laserleistung, der höheren Messempfindlichkeit sowie der Vermeidung von Fluoreszenz durch Nutzung einer Erregerfrequenz im nahen IR-Bereich [Schr 1995].

UV/Vis-Spektroskopie: Zur Bestimmung der UV-VIS-Spektren der nickelhaltigen Feststoffe wurde das UV-VIS-Spektrometer V650 der Firma Jasco verwendet. Die Messung erfolgte im Bereich von 200 bis 1400 nm mit einer Auflösung von 0,5 nm.

8.2.3 Röntgenographische Methoden an Pulvern

Röntgenpulverdiffraktometrie für Übersichtsmessungen: Zur Identifikation kristalliner Phasen wurde die Röntgenpulverdiffraktometrie in der Bragg-Brentano-Anordnung verwendet. Zum Einsatz kam das Diffraktometer D8 DISCOVER der Firma Bruker. Das Gerät besitzt eine Cu-Anode, wodurch die Wellenlänge 1,5406 Å vorgegeben wird. Die Detektion erfolgte mit dem Lineardetektor VANTEC-1. Soweit nicht anders angegeben, wurde ein Göbel-Spiegel mit einer Blende von 0,6 mm und ein Soller mit einer Blende von 2,5 mm verwendet.

Für Tieftemperaturmessungen wurden ein speziell entwickelter Kühlblock und ein Folienaufsatz benutzt. Weitere Angaben dazu sind in Abschnitt 5.4.3 zu finden.

Röntgenpulverdiffraktometrie für Strukturlösung aus Pulverdaten: Für die Bestimmung der Röntgenpulverdiffraktogramme für die Kristallstrukturbestimmung wurde das Stadi-P-Diffraktometer der Firma Stoe mit Debye-Scherrer-Anordnung am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart verwendet. Das Gerät enthält einen primären Ge(111)-Johansson Monochromator und emittiert Mo-K α -Strahlung (Wellenlänge: 0,0709 Å). Als Detektor wurde der Mythen 1 K Detektor (Decris) verwendet. Die Proben wurden für die Messung in eine Borosilikatglaskapillare (Hilgenberg, Nr. 14) eingebracht, welche während der Messung rotiert wurde. Weitere Angaben zur Strukturverfeinerung sind in Anhang A1.1 und A1.2 enthalten.

Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie: $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O}\cdot(6-8)\text{H}_2\text{O}$ wurde mittels *in situ*-Röntgenpulverdiffraktometrie in Abhängigkeit der Temperatur am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart untersucht. Dafür wurde ein D8 Advanced Diffraktometer der Firma Bruker in Debye-Scherrer-Geometrie verwendet (Mo-K α -Strahlung, primären Ge(111)-Johansson Monochromator, Lynx Eye Detektor von BRUKER). Die Probe wurde in einer sich drehenden Borosilikatglaskapillare während der Messung von 25°C auf 1000°C aufgeheizt.

8.2.4 Thermoanalytische Methoden

TG/DTA/DTG: Die TG/DTA-Analysen wurden mit dem Gerät TG/DTA 22 der Firma Seiko Instruments durchgeführt. Als inertes Spülgas wurde Argon bzw. Stickstoff verwendet. Die Proben wurden in Platintiegeln aufgeheizt. Als Referenzsubstanz diente Al_2O_3 . Die Heizraten betrugen 1 K/min bzw. 5 K/min.

FT-IR/TG/DSC: Die TG/DSC-Kurve von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O}\cdot(6-8)\text{H}_2\text{O}$ wurde mit einem Sensys-Gerät der Firma Setaram aufgenommen. Die Probe befand sich in einem offenen Korundtiegel. Als Referenzmaterial diente Al_2O_3 . Die Heizrate betrug 5 K/min. Die während des Aufheizens abgegebenen gasförmigen Komponenten wurden mit einem Varian FT-IR-Spektrometer der Firma Agilent Technologies untersucht.

Die TG/DSC-Kurve von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ wurde mit einem TGA/DSC 1-Gerät der Firma Mettler Toledo in einem Korundtiegel aufgenommen. Die Heizrate betrug 5 K/min. Als Spülgas wurde Stickstoff (180 mL/min) verwendet. Die Identifizierung der gasförmigen Komponenten erfolgte mit einem FT-IR-Spektrometer Nicolet iS10 der Firma Thermo Fisher Scientific.

8.2.5 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse von Kohlenstoff und Wasserstoff wurde mit dem Vario Micro Cube Analysator durchgeführt.

8.2.6 Optische Methoden

Die Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (REM) wurden mit einem TESCAN Vega 5130 SB-Gerät mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV aufgenommen. Im Vorfeld wurden die Proben mit Gold mit dem Sputter Cressington 108auto für 30 s bedampft.

8.2.7 Methoden zur Ermittlung von Strukturdaten aus Einkristallen

Mit Röntgenstrahlung: Die Einkristallstrukturanalyse mithilfe von Röntgenstrahlung wurde mit dem Diffraktometer IPDS 2T der Firma Stoe durchgeführt. Das Gerät arbeitet mit Mo-K α -Strahlung (Wellenlänge: 0,7093 Å). Die Detektion erfolgte mit einem Image-Plate-Detektor. Für die

Strukturverfeinerung wurde das Programm XSELL 6.3.1 [Bruk 2004] verwendet. Weitere Angaben zur Kristallstrukturbestimmung sind im Anhang A1.3 – A1.6 enthalten.

Mit Synchrotronstrahlung: Die Einkristallstrukturanalyse von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurde an der SCD-Beamline am ANKA in Karlsruhe durchgeführt. Es wurde mit einer Wellenlänge von 0,8 Å und bei einer Temperatur von 150 K gearbeitet. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit dem Programm XSELL 6.3.1 [Bruk 2004]. Weitere Angaben zur Kristallstrukturbestimmung sind im Anhang A1.5 enthalten.

9 Literatur

[Adam 1996]

Adam, A.; Cirpus, V.; Darstellung und Struktur der ersten gemischten Alkalimetallhydrogencarbonate $\text{NaA}_2[\text{H}(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, **1996**, S. 2023–2030.

[Akao 1977a]

Akao, M.; Iwai, S.; The hydrogen bonding of artinite, *Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **33**, **1977**, S. 3951–3953.

[Akao 1977b]

Akao, M.; Iwai, S.; The hydrogen bonding of hydromagnesite, *Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **33**, **1977**, S. 1273–1275.

[Altm 2003]

Altmaier, M.; Metz, V.; Neck, R.; Müller, R.; Fanghänel, T.; Solid-liquid equilibria of $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{cr})$ and $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in the system $\text{Mg}-\text{Na}-\text{H}-\text{OH}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ at 25°C , *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, **2003**, S. 3595–3601.

[Bala 1985]

Balarev, K.; Spasov, D.; Stefanov, I.; The systems ammonium carbonate $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -magnesium carbonate (MgCO_3) -water and potassium magnesium bicarbonate $(\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ -ammonium magnesium bicarbonate $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ -water at 25.0 and 50.0°C and 1 atm carbon dioxide pressure, *Rev. Chim. Miner.*, **22**, **1985**, S. 692–698.

[Balb 2000]

Balboul, B. A. A. A.; Physicochemical characterization of the decomposition course of hydrated holmium nitrate. Thermoanalytical studies, *Powder Technol.*, **107**, **2000**, S. 168–174.

[Bayl 1952]

Bayliss, N. S.; Koch, D.F.A.; Investigation of Engel-Precht method for the production of potassium carbonate, *Aust. J. Appl. Sci.*, **3**, **1952**, S. 237–251.

[Bern 2012]

Bernard, J.; Seidl, M.; Mayer, E.; Loerting, T.; Formation and stability of bulk carbonic acid (H_2CO_3) by protonation of tropospheric calcite, *ChemPhysChem*, **13**, **2012**, S. 3087–3091.

[Bett 2015]

Bette, S.; Dinnebier, R. E.; Röder, C.; Freyer, D.; A solid solution series of atacamite type $\text{Ni}_{2x}\text{Mg}_{2-2x}\text{Cl}(\text{OH})_3$, *J. Solid State Chem.*, **228**, **2015**, S. 131–140.

[Bett 2016]

Bette, S.; Rincke, C.; Dinnebier, R. E.; Voigt, W.; Crystal structure and hydrate water content of synthetic hellyerite, $\text{NiCO}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **642**, **2016**, S. 652–659.

[Brow 1981]

Brown, I. D.; The bond-valence method: An empirical approach to chemical structure and bonding, *Struct. Bond. Cryst.*, **2**, **1981**, S. 1–30.

[Brow 2009]

Brown, I. D.; The chemical bond in inorganic chemistry: The bond valence model (repr.), Oxford. Oxford University Press, **2009**.

[Bruk 2004]

Bruker; XShell (Version 6.3.1), Madison Wisconsin, USA. Bruker AXS Inc, **2004**.

- [Bruk 2009]
Bruker AXS; Topas, **2009**.
- [Cand 1956]
Candlin, R.; Thermal changes in the structure of sodium sesquicarbonate, *Acta Crystallogr.*, **9**, **1956**, S. 545–554.
- [Chen 2009]
Cheng, W.; Li, Z.; Precipitation of nesquehonite from homogeneous supersaturated solutions, *Cryst. Res. Technol.*, **44**, **2009**, S. 937–947.
- [Chen 2010]
Cheng, W.; Li, Z.; Nucleation kinetics of nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) in the MgCl_2 – Na_2CO_3 system, *J. Cryst. Growth*, **312**, **2010**, S. 1563–1571.
- [Cirp 1997]
Cirpus, V.; Beiträge zur Kristallchemie der Alkalimetallcarbonate und Alkalimetallhydrogencarbonate, *Dissertation*, Köln, **1997**.
- [Coel 2003]
Coelho, A. A.; Indexing of powder diffraction patterns by iterative use of singular value decomposition, *J. Appl. Crystallogr.*, **36**, **2003**, S. 86–95.
- [Cole 2003]
Coleyshaw, E. E.; Crump, G.; Griffith, W. P.; Vibrational spectra of the hydrated carbonate minerals ikaite, monohydrocalcite, lansfordite and nesquehonite, *Spectrochim. Acta, Part A*, **59A**, **2003**, S. 2231–2239.
- [D'An 1967]
D'Ans, J.; Das CO_2 in Kalisalzlagern. Sein Zustand und die Bedingungen seines Entstehens, *Kali und Steinsalz*, **4**, **1967**, S. 396–401.
- [Dahm 2000]
Dahm, M.; Röntgenographische und schwingungsspektroskopische Charakterisierung neuer komplexer Carbonate von Beryllium und Scandium, *Dissertation*, Köln, **2000**.
- [Dahm 2002]
Dahm, M.; Adam, A.; Investigations on the system $\text{ScCl}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$. Synthesis and crystal structures of $\text{K}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_7[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4]\text{CO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **57**, **2002**, S. 1439–1445.
- [Davi 1973]
Davies, P. J.; Bubela, B.; Transformation of nesquehonite into hydromagnesite, *Chem. Geol.*, **12**, **1973**, S. 289–300.
- [Devi 1851]
Deville, H.; Des carbonates métalliques et de leurs combinaisons avec les carbonates alcalins et ammoniacaux, *Ann. Chim. Ph.*, **33**, **1851**, S. 451.
- [Diam 2003]
Diamond, L. W.; Akinfiev, N. N.; Solubility of CO_2 in water from -1.5 to 100°C and from 0.1 to 100 MPa: Evaluation of literature data and thermodynamic modelling, *Fluid Phase Equilib.*, **208**, **2003**, S. 265–290.
- [Ding 2016]
Ding, W.; Ouyang, J.; Yang, H.; Synthesis and characterization of nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) powders from natural talc, *Powder Technol.*, **292**, **2016**, S. 169–175.

[Dinn 2010]

Dinnebier, R. E.; Freyer, D.; Bette, S.; Oestreich, M.; $9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a high temperature phase of the magnesite binder system, *Inorg. Chem.*, **49**, **2010**, S. 9770–9776.

[Dinn 2008]

Dinnebier, R. E.; Jansen, M.; The crystal structure of $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HCO}_3)_3]^+\text{Cl}^-$, containing a magnesium-based hetero-polycation, *Z. Naturforsch.*, **63b**, **2008**, S. 1347–1351.

[Dong 2008]

Dong, M.; Cheng, W.; Li, Z.; Demopoulos, G. P.; Solubility and stability of nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) in NaCl, KCl, MgCl_2 , and NH_4Cl solutions, *J. Chem. Eng. Data*, **53**, **2008**, S. 2586–2593.

[Down 2006]

Downs, R. T.; The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan, **2006**, <http://rruff.geo.arizona.edu>.

[Duan 2011]

Duan, Y.; Zhang, B.; Sorescu, D. C.; Johnson, J. K.; CO_2 capture properties of M-C-O-H (M=Li, Na, K) systems: A combined density functional theory and lattice phonon dynamics study, *J. Solid State Chem.*, **184**, **2011**, S. 304–311.

[Duan 2012]

Duan, Y.; Zhang, B.; Sorescu, D. C.; Johnson, J. K.; Majzoub, E. H.; Luebke, D. R.; Density functional theory studies on the electronic, structural, phonon dynamical and thermo-stability properties of bicarbonates MHCO_3 , M = Li, Na, K, *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**, **2012**, S. 325501.

[Duan 2006]

Duan, Z.; Sun, R.; Zhu, C.; Chou, I.-M.; An improved model for the calculation of CO_2 solubility in aqueous solutions containing Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , and SO_4^{2-} , *Mar. Chem.*, **98**, **2006**, S. 131–139.

[Duva 1963]

Duval, C.; Inorganic thermogravimetric analysis, Amsterdam-London-New York. Elsevier Publishing Company, **1963**.

[Edwa 2005]

Edwards, H. G. M.; Villar, S. E. J.; Jehlicka, J.; Munshi, T.; FT-Raman spectroscopic study of calcium-rich and magnesium-rich carbonate minerals, *Spectrochim. Acta, Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **61**, **2005**, S. 2273–2280.

[Feno 1934]

Fenoglio, M.; Sulla struttura cristallina della Zaratite, *Periodico Mineral.*, **5**, **1934**, S. 33–36.

[Fern 1988]

Fernandes, N. G.; Tellgren, R.; Olovsson, I.; Structure of potassium magnesium hydrogenbiscarbonate tetrahydrate, *Acta Crystallogr., Sec. C: Cryst. Struct. Commun.*, **44**, **1988**, S. 1168–1172.

[Ferr 2009]

Ferrini, V.; Vito, C. de; Mignardi, S.; Synthesis of nesquehonite by reaction of gaseous CO_2 with Mg chloride solution: its potential role in the sequestration of carbon dioxide, *J. Hazard. Mater.*, **168**, **2009**, S. 832–837.

[Find 1958]

Findlay, A.; Die Phasenregel und ihre Anwendungen, 9. Auflage, Weinheim. Verlag Chemie GmbH, **1958**.

[FIZ 2015]

FIZ Karlsruhe; International Crystal Structure Database (ICSD), **2015**.

[Fros 2011a]

Frost, R. L.; Raman spectroscopic study of the magnesium carbonate mineral hydromagnesite ($\text{Mg}_5[(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), *J. Raman Spectrosc.*, **42**, **2011**, S. 1690–1694.

[Fros 2008]

Frost, R. L.; Dickfos, M. J.; Jagannadha Reddy, B.; Raman spectroscopy of hydroxy nickel carbonate minerals nullaginite and zaratite, *J. Raman Spectrosc.*, **39**, **2008**, S. 1250–1256.

[Fros 2011b]

Frost, R. L.; Palmer, S. J.; Infrared and infrared emission spectroscopy of nesquehonite $\text{Mg}(\text{OH})(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - implications for the formula of nesquehonite, *Spectrochim. Acta, Part A*, **78A**, **2011**, S. 1255–1260.

[Furm 1981]

Furmanova, N. G.; Soboleva, L. V.; Belyaev, L. M.; The crystal structure of gadolinium bicarbonate pentahydrate, *Kristallografiya*, **26**, **1981**, S. 312–315.

[Gams 2005]

Gamsjäger, H.; Bugajski, J.; Gajda, T.; Lemire, R. J.; Preis, W.; Chemical thermodynamics of nickel, *Nuclear Energy Agency, Organization for Economic Cooperation, Development*, **6**, **2005**, S. 64–66.

[Gams 2001]

Gamsjäger, H.; Preis, W.; Wallner, H.; Solid-solute phase equilibria in aqueous solutions XIV [1]. Thermodynamic analysis of the solubility of hellierite in water, *Monatsh. Chem.*, **132**, **2001**, S. 411–415.

[Garc 2014]

Garcia-Guinea, J.; La Iglesia, A.; Crespo-Feo, E.; González Del Tánago, J.; Correcher, V.; The status of zaratite: investigation of the type specimen from Cape Ortegal, Galicia, Spain, *Eur. J. Mineral.*, **25**, **2014**, S. 995–1004.

[Gaut 2014]

Gautier, Q.; Bénézech, P.; Mavromatis, V.; Schott, J.; Hydromagnesite solubility product and growth kinetics in aqueous solution from 25 to 75°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **138**, **2014**, S. 1–20.

[Gies 2000]

Giestler, G.; Lengauer, C. L.; Rieck, B.; The crystal structure of nesquehonite, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, from Lavrion, Greece, *Mineral. Petrol.*, **70**, **2000**, S. 153–163.

[Girg 2012]

Girgsdies, F.; Behrens, M.; On the structural relations of malachite. I. The rosasite and ludwigite structure families, *Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Sci.*, **68**, **2012**, S. 107–117.

[Gloß 1937]

Gloß, G.; Über Magnesiumcarbonate und wässrige Salzsyste mit Magnesiumcarbonaten, *Dissertation*, **1937**.

[Grae 1966]

Graeber, E. J.; Conrad, G. H.; Duliere, S. F.; Crystallographic data for solvated rare earth chlorides, *Acta Crystallogr.*, **21**, **1966**, S. 1012–1013.

[Haeh 1924a]

Haehnel, O.; Über die Löslichkeit der Carbonate des Strontiums, des Bariums und der Schwermetalle in Wasser unter hohen Kohlendioxiddrücken sowie über die Eigenschaften solcher Lösungen, *J. Prakt. Chem.*, **108**, **1924**, S. 187–193.

[Haeh 1924b]

Haehnel, O.; Über die Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter hohen Drücken und über die Eigenschaften solcher Lösungen, *J. Prakt. Chem.*, **107**, **1924**, S. 165–176.

[Haeh 1924c]

Haehnel, O.; Über die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter höheren Kohlendioxiddrücken und über die Eigenschaften solcher Magnesiumbicarbonatlösungen, *J. Prakt. Chem.*, **108**, **1924**, S. 61–74.

[Haeh 1937]

Haehnel, O.; Über die Löslichkeit des Lithiumcarbonates in kohlensäurehaltigem Wasser unter hohen Kohlendioxiddrücken und über die Eigenschaften solcher Lösungen, *J. Prakt. Chem.*, **48**, **1937**, S. 295–309.

[Hale 2008]

Hales, M. C.; Frost, R. L.; Martens, W. N.; Thermo-Raman spectroscopy of synthetic nesquehonite - implication for the geosequestration of greenhouse gases, *J. Raman Spectrosc.*, **39**, **2008**, S. 1141–1149.

[Hall 2012]

Hall, D. S.; Lockwood, D. J.; Poirier, S.; Bock, C.; MacDougall, B. R.; Raman and infrared spectroscopy of α and β phases of thin nickel hydroxide films electrochemically formed on nickel, *J. Phys. Chem. A*, **116**, **2012**, S. 6771–6784.

[Hänc 2008]

Hänchen, M.; Prigiobbe, V.; Baciocchi, R.; Mazzotti, M.; Precipitation in the Mg-carbonate system - effects of temperature and CO₂ pressure, *Chem. Eng. Sci.*, **63**, **2008**, S. 1012–1028.

[Hans 1973]

Hansson, I.; A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in sea water, *Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstr.*, **20**, **1973**, S. 461–478.

[Harv 1984]

Harvie, C. E.; Møller, N.; Weare, J. H.; The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, **1984**, S. 723–751.

[He 1993]

He, S.; Morse, J. W.; The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄ solutions from 0 to 90°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, **1993**, S. 3533–3554.

[Henn 2000]

Henning, R. W.; Schultz, A. J.; Thieu, V.; Halpern, Y.; Neutron Diffraction Studies of CO₂ Clathrate Hydrate: Formation from Deuterated Ice, *J. Phys. Chem. A*, **104**, **2000**, S. 5066–5071.

[Hess 1983]

Hesse, K. F.; Kueppers, H.; Suess, E.; Refinement of the structure of ikaite, CaCO₃·6H₂O, *Z. Kristallogr.*, **163**, **1983**, S. 227–231.

[Hill 1982]

Hill, R. J.; Canterford, J. H.; Moyle, F. J.; New data for lansfordite, *Mineral. Mag.*, **46**, **1982**, S. 453–457.

[Holl 2007]

Hollemann, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N.; Lehrbuch der anorganischen Chemie, 102. Auflage, Berlin [u.a.]: de Gruyter, **2007**.

[Hopk 2012]

Hopkinson, L.; Kristova, P.; Rutt, K.; Cressey, G.; Phase transitions in the system MgO-CO₂-H₂O during CO₂ degassing of Mg-bearing solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **76**, **2012**, S. 1–13.

[Hous 1981]

House, W. A.; Kinetics of crystallization of calcite from calcium bicarbonate solutions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, **1981**, S. 341–359.

[ICDD 2010]

ICDD: Powder Diffraction File Inorganic and Organic Data Book.

[Inte 2016a]

International Mineral Association; List of Minerals, **2016**, <https://www.ima-mineralogy.org/Minlist.htm>.

[Inte 2016b]

International Union of Crystallography; CheckCIF, **2016**.

[Isaa 1963]

Isaacs, T.; The mineralogy and chemistry of the nickel carbonates, *Mineral. Mag.*, **33**, **1963**, S. 663–678.

[Jauf 2015]

Jauffret, G.; Morrison, J.; Glasser, F. P.; On the thermal decomposition of nesquehonite, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **122**, **2015**, S. 601–609.

[Kadu 1993]

Kaduk, J. A.; Crystal structure of cesium hydrogen carbonate, CsHCO₃, *Z. Kristallogr.*, **205**, **1993**, S. 319–320.

[Kirg 1972]

Kirgintsev, A. N.; Trushnikova, L. N.; Lavent'eva, V. G.; Solubility of Inorganic Substances in Water. Handbook. Khimiya, Leningrad. Otd, **1972**.

[Klin 1929]

Kline, W. D.; The solubility of magnesium carbonate (nesquehonite) in water at 25°C and pressures of carbon dioxide up to one atmosphere, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, **1929**, S. 2093–2097.

[Klop 2003]

Kloprogge, J. T.; Martens, W. N.; Nothdurft, L.; Duong, L. V.; Webb, G. E.; Low temperature synthesis and characterization of nesquehonite, *J. Mat. Sci. Lett.*, **22**, **2003**, S. 825–829.

[Koh 2002]

Koh, C. A.; Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates, *Chem. Soc. Rev.*, **31**, **2002**, S. 157–167.

[Köni 1999]

Königsberger, E.; Königsberger, L.-C.; Gamsjäger, H.; Low-temperature thermodynamic model for the system Na₂CO₃–MgCO₃–CaCO₃–H₂O, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, **1999**, S. 3105–3119.

- [Kost 2006]
Kostov, I.; Kostov, R. I.; Systematics and crystal genesis of carbonate minerals, *Geol. Geophys.*, **49**, **2006**, S. 111–118.
- [Lang 1965]
Langmuir, D.; Stability of Carbonates in the System $\text{MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, *J. Geol.*, **73**, **1965**, S. 730–754.
- [LeBa 1988]
LeBail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L., *J. Mater. Res. Bull.*, **23**, **1988**, S. 447–452.
- [Lenn 2004]
Lennie, A. R.; Tang, C. C.; Thompson, S. P.; The structure and thermal expansion behaviour of ikaite, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, from $T = 114$ to $T = 293$ K, *Mineral. Mag.*, **68**, **2004**, S. 135–146.
- [Lipt 1971-1976]
Liptay, G. (Hrsg.); Atlas of thermoanalytical curves, Budapest. Akadémiai Kiado.
- [Lipt 1973]
Liptay, G. (Hrsg.); Atlas of thermoanalytical curves, 2, Budapest. Akadémiai Kiado.
- [Lipt 1974]
Liptay, G. (Hrsg.); Atlas of thermoanalytical curves, 3, Budapest. Akadémiai Kiado.
- [Lipt 1976]
Liptay, G. (Hrsg.) (Hrsg.); Atlas of thermoanalytical curves, 5, Budapest. Akadémiai Kiado.
- [Liu 1990]
Liu, B.; Zhou, X.; Cui, X.; Tang, J.; Synthesis of lansfordite $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and its crystal structure investigation, *Sci. China, Ser. B*, **33**, **1990**, S. 1350–1356.
- [Maek 2011]
Maekawa, T.; Equilibrium conditions of clathrate hydrates formed from carbon dioxide and aqueous acetone solutions, *Fluid Phase Equilib.*, **303**, **2011**, S. 76–79.
- [Maix 2012]
Maixner, J.; Bartůněk, V.; X-ray powder diffraction data for holmium nitrate pentahydrate, *Powder Diffr.*, **27**, **2012**, S. 203–207.
- [Mana 2009]
Manakov, A. Y.; Dyadin, Y. A.; Ogienko, A. G.; Kurnosov, A. V.; Aladko, E. Y.; Larionov, E. G.; Zhurko, F. V.; Voronin, V. I.; Berger, I. F.; Goryainov, S. V.; Lihacheva, A. Y.; Ancharov, A. I.; Phase diagram and high-pressure boundary of hydrate formation in the carbon dioxide–water system, *J. Phys. Chem. B*, **113**, **2009**, S. 7257–7262.
- [Mars 1941]
Marsh, J. K.; Some hydrated nitrates of rare-earth elements, *J. Chem. Soc.*, **1941**, S. 561–562.
- [Mill 1952]
Miller, F. A.; Wilkins, C. H.; Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions, *Anal. Chem.*, **24**, **1952**, S. 1253–1294.
- [Ming 1985]
Ming, D. W.; Franklin, W. T.; Synthesis and characterization of lansfordite and nesquehonite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **49**, **1985**, S. 1303–1308.
- [Mink 1984]
Minkova, N.; Krusteva, M.; Nikolov, G.; Spectroscopic study of nickel hydroxyde, nickel carbonate-hexahydrate and nickel hydroxocarbonate, *J. Mol. Struct.*, **115**, **1984**, S. 23–26.

[Mitt 1923]

Mitchell, A. E.; Studies on the dolomite system. II, *J. Chem. Soc., Trans.*, **123**, **1923**, S. 1887–1904.

[Miy 1993]

Miyawaki, R.; Kuriyama, J.; Nakai, I.; The redefinition of tengerite-(Y), $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2-3H_2O$, and its crystal structure, *Am. Mineral.*, **78**, **1993**, S. 425–432.

[Mosh 1970]

Moshkina, I. A.; Yaroslavtseva, L. M.; Na, Mg || Cl, HCO_3-H_2O system at 25°C and p_{CO_2} approximately 1 atm, *Zh. Neorg. Khim.*, **15**, **1970**, S. 3345–3350.

[Müll 2013a]

Müller, C.; Adaption einer Höchstdruckapparatur für das Arbeiten mit flüssigem CO_2 , *Projektarbeit*, TU Bergakademie Freiberg, **2013**.

[Müll 2013b]

Müller, C.; Untersuchungen zur Wirkung hoher CO_2 -Drucke auf Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate, *Masterarbeit*, TU Bergakademie Freiberg, **2013**.

[Nest 2017]

Nestola, F.; Kasatkin, A. V.; Potapov, S. A.; Chervyatsova, O. Y.; Lanza, A.; First crystal-structure determination of natural lansfordite, $MgCO_3 \cdot 5H_2O$, *Mineral. Mag.*, **2017**.

[Oest 2009]

Oestreich, M.; Untersuchung zur Phasenbildung in basischen Magnesiumchlorid-Lösungen, *Diplomarbeit*, **2009**.

[Paul 1929]

Pauling, L.; The principles determining the Structure of complex ionic crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, **1929**, S. 1010–1026.

[Perc 2006]

Perchiazzi, N.; Merlino, S.; The malachite-rosasite group: crystal structures of glaukosphaerite and pokrovskite, *Eur. J. Mineral.*, **18**, **2006**, S. 787–792.

[Pert 1981]

Pertlik, F.; Verfeinerung der Kristallstruktur des Teschemacherits, $NH_4CO_2(OH)$, *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, **29**, **1981**, S. 67–74.

[Pert 1986]

Pertlik, F.; Structures of hydrothermally synthesized cobalt (II) carbonate and nickel (II) carbonate, *Acta Crystallogr., Sec. C: Cryst. Struct. Commun.*, **42**, **1986**, S. 4–5.

[Pila 1998]

Pilati, T.; Demartin, F.; Gramaccioli, C. M.; Lattice-dynamical estimation of atomic displacement parameters in carbonates: calcite and cragonite $CaCO_3$, *Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Sci.*, **54**, **1998**, S. 515–523.

[Pitz 1973a]

Pitzer, K. S.; Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations, *J. Phys. Chem.*, **77**, **1973**, S. 268–277.

[Pitz 1991]

Pitzer, K. S.; Activity coefficients in electrolyte solutions, Boca Raton [etc.]. CRC Press, **1991**.

[Pitz 1973b]

Pitzer, K. S.; Mayorga, G.; Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent, *J. Phys. Chem.*, **77**, **1973**, S. 2300–2308.

[Poni 1960]

Ponizovskii, A. M.; Vladimirova, N. M.; Gordon-Yanovskii, F. A.; The solubility relation in the system Na, Mg-Cl, $\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 0° and a CO_2 pressure of 4-10 atmospheres, *Zh. Neorg. Khim.*, **5**, **1960**, S. 2587–2592.

[Poni 1963]

Ponizovskii, A. M.; Vladimirova, N. M.; Stavrov, S. N.; The existence of crystalline $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, *Vopr. Kompleksn. Pererabotki Rassolov Morsk. Tipa i Polucheniya Rapn. Stroit. Materialov (Simferopol: Krymizdat) Sb.*, **1963**, S. 133–136.

[Push 1973]

Pushnyakova, V. A.; Berger, A. S.; Kirgintsev, A. N.; Thermal decomposition of rubidium and cesium hydrogen carbonates, *Zh. Neorg. Khim.*, **18**, **1973**, S. 311–316.

[Rail 1999]

Railsback, L. B.; Patterns in the compositions, properties, and geochemistry of carbonate minerals, *Carbonates Evaporites*, **14**, **1999**, S. 1–20.

[Redd 2004]

Reddy, B. J.; Frost, R. L.; Electronic and vibrational spectra of gaspeite, *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, **11**, **2004**, S. 525–536.

[Redd 2010]

Reddy, B. J.; Keeffe, E. C.; Frost, R. L.; Characterisation of Ni carbonate-bearing minerals by UV-Vis-NIR spectroscopy, *Transition Met. Chem. (Dordrecht, Neth.)*, **35**, **2010**, S. 279–287.

[Redd 1981]

Reddy, M. M.; Plummer, L.N.; Busenberg, E.; Crystal growth of calcite from calcium bicarbonate solutions at constant P_{CO_2} and 25°C : A test of a calcite dissolution model, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, **1981**, S. 1281–1289.

[Rinc 2015]

Rincke, C.; Bette, S.; Dinnebier, R. E.; Voigt, W.; Nickel bicarbonate revealed as a new basic carbonate, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **36**, **2015**, S. 5913–5920.

[Rinc 2017]

Rincke, C.; Schmidt, H.; Voigt, W.; Rebuttal of the existence of solid rare earth bicarbonates and the crystal structure of holmium nitrate pentahydrate, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **643**, **2017**, S. 437–442.

[Rohr 1974]

Rohrbaugh, W. J.; Jacobson, R. A.; Crystal and molecular structure of the decacoordinate complex tris (bicarbonato) tetraaquoholmium (III) dihydrate, *Inorg. Chem.*, **13**, **1974**, S. 2535–2539.

[Ross 1952]

Rossetti-Francois, J.; Nickel carbonate hexahydrate, *Compt. rend.*, **234**, **1952**, S. 840–843.

[Rudo 2008]

Rudolph, W. W.; Irmer, G.; Koenigsberger, E.; Speciation studies in aqueous HCO_3^- - CO_3^{2-} solutions. A combined Raman spectroscopic and thermodynamic study, *Dalton Trans.*, **2008**, S. 900–908.

[Ryab 2006]

Ryabtsev, A.; Menzheres, L.; Kurakov, A.; Gushchina, E.; Interaction of ammonium bicarbonate with lithium chloride solutions, *Theor. Found. Chem. Eng.*, **40**, **2006**, S. 649–654.

[Schm 1960]

Schmidt, E.; Zum Problem des Kohlensäuregehalts in Mineralsalzen ozeanischen Ursprungs, *Bergakademie*, 12, **1960**, S. 693–697.

[Schm 1964]

Schmittler, H.; Röntgenographische und elektronenoptische Untersuchung zur Bestimmung kristallographischer Daten von Magnesiumchloridcarbonat $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *Deut. Akad. Wiss.*, 6, **1964**, S. 644–648.

[Schr 1995]

Schrader, B.; Infrared and Raman Spectroscopy, VCH, Weinheim, **1995**.

[Sero 1963]

Serowy, F.; Magnesiumchloridcarbonate und die Möglichkeit ihres Auftretens in kohlesäurehaltigen Salzlagerstätten marinen Ursprungs, *Freiberger Forschungshefte A*, 267, **1963**, S. 405–419.

[Sero 1964]

Serowy, F.; Liebmann, G.; Beitrag zur Kenntnis der Chlorid- und Bromidcarbonate, *Wissenschaftl. Zeitschrift der Technischen Hochschule für Chemie "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg*, 6, **1964**, S. 338–342.

[Shan 1976]

Shannon, R. D.; Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr., Sec. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.*, 32, **1976**, S. 751–767.

[Shar 1965]

Sharma, B. D.; Sodium bicarbonate and its hydrogen atom, *Acta Crystallogr.*, 18, **1965**, S. 818–819.

[Shar 1967]

Sharov, V. A.; Nikonenko, E. A.; Krylov, E. I.; Nickel carbonate hexahydrate, *Zh. Neorg. Khim.*, 12, **1967**, S. 2254–2256.

[Siek 1983]

Siekierski, S.; Mioduski, T.; Salomon, M. (Hrsg.); Solubility data series, Oxford. Pergamon Press.

[Sloa 2000]

Sloan, E. D.; Clathrate hydrates: The other common solid water phase, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, **2000**, S. 3123–3129.

[Song 2007]

Song, L.; Rongjun, M.; Synthesis and characterization of hydrated holmium and erbium carbonates, *Asian J. Chem.*, 119, **2007**, S. 1883–1887.

[Sugi 2006]

Sugimoto, K.; Dinnebier, R. E.; Schlecht, T.; Chlorartinite, a volcanic exhalation product also found in industrial magnesia screed, *J. Appl. Crystallogr.*, 39, **2006**, S. 739–744.

[Sum 1997]

Sum, A. K.; Burruss, R. C.; Sloan, E. D.; Measurement of clathrate hydrates via raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 101, **1997**, S. 7371–7377.

[Sung 1983]

Sungur, A.; Kizilyalli, M.; Synthesis and structure of $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$), *J. Less Common Met.*, 93, **1983**, S. 419–423.

[Taka 1927]

Takahashi, G.; Hokoku, E. S.; Investigation on the synthesis of potassium carbonate by Mr. Engel, *Bull. Imp. Hyg. Lab.*, **29**, **1927**, S. 165.

[Thom 1974]

Thomas, J. O.; Tellgren, R.; Olovsson, I.; Hydrogen-bond studies. LXXXIV. X-ray diffraction study of the structures of potassium hydrogen carbonate and potassium deuterium carbonate at 298, 219, and 95K, *Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **30**, **1974**, S. 1155–1166.

[Thre 1963]

Threadgold, I. M.; The Crystal Structures of Hellyerite and Nacrite, *Dissertation*, Madison, WI, USA, **1963**.

[Tkac 1978]

Tkachev, V. I.; Popova, R. A.; Rogachev, D. L.; Kobychева, T. A.; Synthesis and some properties of rubidium magnesium hydrogen carbonate tetrahydrate ($\text{RbHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and cesium magnesium hydrogen carbonate hemihydrate ($\text{CsHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), *Issled. Fiz.-khim. Svoistv Soedinenii Redk. Elementov*, **1978**, S. 39–44.

[Tren 1981]

Trendafelov, D.; Markov, L.; Balarev, K.; Study of phase equilibria in magnesium carbonate-magnesium sulfate-water and magnesium carbonate-magnesium chloride-water systems at 25°C in a carbon dioxide atmosphere, *Zh. Neorg. Khim.*, **26**, **1981**, S. 1681–1684.

[Udac 2001]

Udachin, K. A.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A.; Structure, composition, and thermal expansion of CO_2 hydrate from single crystal X-ray diffraction measurements, *J. Phys. Chem. B*, **105**, **2001**, S. 4200–4204.

[Unlu 2014]

Unluer, C.; Al-Tabbaa, A.; Characterization of light and heavy hydrated magnesium carbonates using thermal analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **115**, **2014**, S. 595–607.

[Usdo 1998]

Usdowski, E.; Dietzel, M.; Atlas and data of solid-solution equilibria of marine evaporites, Berlin, Heidelberg. Springer, **1998**.

[Vagv 2008]

Vagvölgýi, V.; Hales, M.; Frost, R.L.; Locke, A.; Kristof, J.; Horvath, E.; Conventional and controlled rate thermal analysis of nesquehonite $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **94**, **2008**, S. 523–528.

[Verg 1998]

Vergasova, L. P.; Filation, S. K.; Serafimova, E. K.; Sergeeva, S. V.; Chlorartinite $\text{Mg}_2(\text{CO}_3)\text{ClOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - new mineral from exhalations of the Great Fissure Tolbachik eruption, *Zapiski Vserossiiskogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, **127**, **1998**, S. 55–59.

[Viss 2012b]

Visscher, A. de; Vanderdeelen, J.; IUPAC-NIST solubility data series. 95. Alkaline earth carbonates in aqueous systems. Part 2. Ca, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **41**, **2012**, 023105/1–137.

[Viss 2012a]

Visscher, A. de; Vanderdeelen, J.; Königsberger, E.; Churagulov, B. R.; Ichikuni, M.; Tsurumi, M.; IUPAC-NIST solubility data series. 95. Alkaline earth carbonates in aqueous systems. Part 1. Introduction, Be and Mg, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **41**, **2012**, 013105/1–67.

- [Vrát 1959]
Vrátný, F.; Meloche, C. C.; Solubility products of gadolinium bicarbonate, *Anal. Chim. Acta*, **20**, **1959**, S. 200–201.
- [Waki 1972]
Wakita, H.; Nagashima, K.; Synthesis of tengerite type rare earth carbonates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, **1972**, S. 2476–2479.
- [Wall 2002]
Wallner, H.; Preis, W.; Gamsjäger, H.; Solid–solute phase equilibria in aqueous solutions: XV [1]. Thermodynamic analysis of the solubility of nickel carbonates, *Thermochim. Acta*, **382**, **2002**, S. 289–296.
- [Walt 1937]
Walter-Levy, L.; Neutral magnesium chlorocarbonate, *Compt. rend.*, **205**, **1937**, S. 1405–1407.
- [Wang 2012]
Wang, D.; Li, Z.; Gas–liquid reactive crystallization kinetics of hydromagnesite in the $\text{MgCl}_2 - \text{CO}_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ System: Its potential in CO_2 sequestration, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, **2012**, S. 16299–16310.
- [Wang 2008]
Wang, Y.; Li, Z.; Demopoulos, G. P.; Controlled precipitation of nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) by the reaction of MgCl_2 with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, *J. Cryst. Growth*, **310**, **2008**, S. 1220–1227.
- [Whit 2014]
White, C. E.; Henson, N. J.; Daemen, L. L.; Hartl, M.; Page, K.; Uncovering the true atomic structure of disordered materials: The structure of a hydrated amorphous magnesium carbonate ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{D}_2\text{O}$), *Chem. Mat.*, **26**, **2014**, S. 2693–2702.
- [Wick 2002]
Wickleder, M. S.; Inorganic lanthanide compounds with complex anions, *Chem. Rev.*, **102**, **2002**, S. 2011–2088.
- [Will 1959]
Williams, K. L.; Threadgold, I. M.; Hounslow, A. W.; Hellyerite, a new nickel carbonate from Heazlewood, Tasmania, *Am. Mineral.*, **44**, **1959**, S. 533–538.
- [Wils 1963]
Wilson, G. J.; Davidson, D. W.; Dielectric evidence for acetone hydrate, *Can. J. Chem.*, **41**, **1963**, S. 264–273.
- [Wu 2014]
Wu, X.; An, X.; Xie, X.-m.; Preparation of $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ and its catalytic performance in synthesis of benzoin ethyl ether, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **24**, **2014**, S. 1440–1445.
- [Yan 2014]
Yan, Y.; Cheng, G.; Wang, P.; He, D.; Chen, R.; Facile hydrothermal selective fabrication of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ nanoparticulates and their electrochemical performances, *RSC Adv.*, **4**, **2014**, S. 49303–49307.
- [Yana 1961]
Yanat'eva, O. K.; Rassonskaya, I. S.; Metastable equilibriums and solid phases in the system $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, *Zh. Neorg. Khim.*, **6**, **1961**, S. 1424–1430.
- [Zhan 2006]
Zhang, Z.; Zheng, Y.; Ni, Y.; Liu, Z.; Chen, J.; Liang, X.; Temperature- and pH-dependent

morphology and FT-IR analysis of magnesium carbonate hydrates, *J. Phys. Chem. B*, **110**, **2006**, S. 12969–12973.

[Zhen 1994a]

Zheng, Y. Q.; Adam, A.; New carbonate with baylissite structure: $\text{Rb}_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **49**, **1994**, S. 1368–1372.

[Zhen 1994b]

Zheng, Y. Q.; Adam, A.; Potassium trans-tetraaquadicarbonatonickelate(II), $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, *Acta Crystallogr., Sec. C: Cryst. Struct. Commun.*, **50**, **1994**, S. 1422–1424.

[Zhen 1995]

Zheng, Y. Q.; Adam, A.; Crystal structure of dirubidium trans-tetraaquabis(carbonato)cobaltate(II), $\text{Rb}_2[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ and dirubidium trans-tetraaquabis(carbonato)nickelate(II), $\text{Rb}_2[\text{Ni}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, *Z. Kristallogr.*, **210**, **1995**, S. 447–448.

[Zhen 1999]

Zheng, Y.-Q.; Adam, A.; Synthesis and crystal structure of dicesium trans-dicarbonatotetraaquomagnesium, $\text{Cs}_2[\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, *Chem. Res. Chin. Univ.*, **15**, **1999**, S. 211–217.

[Zhu 2012]

Zhu, G.; Xi, C.; Xu, H.; Zheng, D.; Liu, Y.; Xu, X.; Shen, X.; Hierarchical NiO hollow microspheres assembled from nanosheet-stacked nanoparticles and their application in a gas sensor, *RSC Adv.*, **2**, **2012**, S. 4236–4241.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Strukturelemente in den Verbindungen $A_{(n+1)}[H_{(n-1)}(CO_3)_n] \cdot xH_2O$ nach Cirpus	7
Abb. 2.2: Strukturbausteine zum Ladungsausgleich in den Strukturen $A_{(n+1)}[H_{(n-1)}(CO_3)_n] \cdot xH_2O$ nach Cirpus.....	7
Abb. 2.3: Kombinationsmöglichkeiten von Strukturbausteinen nach Cirpus	8
Abb. 2.4: Berechnete Zweiphasengleichgewichtslinien von $A_2CO_3 - AHCO_3$ (A = Li, Na, K) nach Duan et al.	11
Abb. 2.5: Koordination des Hydrogencarbonations.....	13
Abb. 3.1: XRPD der Produkte nach den Syntheserouten a) und b).....	21
Abb. 3.2: TG/DTA/DTG von $Ni_{12}(CO_3)_8(OH)_6O \cdot (6-8)H_2O$	22
Abb. 3.3: Temperaturabhängige XRPD-Charakterisierung von $Ni_{12}(CO_3)_8(OH)_6O \cdot (6-8)H_2O$	23
Abb. 3.4: TG/DSC/IR von $Ni_{12}(CO_3)_8(OH)_6O \cdot (6-8)H_2O$ (V7, Syntheseweg a), Heizrate: 5 K/min).	23
Abb. 3.5: FT-IR-Spektrum von $Ni_{12}(CO_3)_8(OH)_6O \cdot (6-8)H_2O$ bei Raumtemperatur.	25
Abb. 3.6: Ramanspektrum von $Ni_{12}(CO_3)_8(OH)_6O \cdot (6-8)H_2O$ bei Raumtemperatur.....	26
Abb. 3.7: UV-Vis-Spektrum von $Ni_{12}(CO_3)_8(OH)_6O \cdot (6-8)H_2O$ bei Raumtemperatur.....	26
Abb. 3.8: REM-Aufnahme von $Ni_{12}(CO_3)_8(OH)_6O \cdot (6-8)H_2O$ (Vergrößerung: 1500 x).....	27
Abb. 3.9: Elementarzelle von $Ni_{12}(CO_3)_8(OH)_6O \cdot (6-8)H_2O$ (links) und Koordination der Nickelatome und Bindungslängen (rechts).	28
Abb. 3.10: In die Käfige in der Mitte der Elementarzelle (orange) und an den Ecken der Elementarzelle (grün) von $Ni_{12}(CO_3)_8(OH)_6O \cdot (6-8)H_2O$ kann sich zeolithartiges Wasser einlagern. 28	
Abb. 3.11: Elementarzelle von $Ni_{12}(CO_3)_8(OH)_6O \cdot (6-8)H_2O$ entlang der Richtungen [111] und [-111], entlang welcher sich Kanäle ausbilden.	29
Abb. 3.12: Vergleich der Struktur von $Ni_{12}(CO_3)_8(OH)_6O \cdot (6-8)H_2O$ mit a) allen Atomen in einer Elementarzelle, b) ohne die Atome der Carbonateinheiten und O1 und c) der NiO-Struktur.	30
Abb. 3.13: XRPD-Aufnahme von synthetisiertem Hellyerit.....	31
Abb. 3.14: TG/DTA/DTG von synthetisiertem Hellyerit	32
Abb. 3.15: REM-Aufnahmen von synthetischem Hellyerit.....	34
Abb. 3.16: FT-IR-Spektrum von synthetischem Hellyerit bei Raumtemperatur.	35
Abb. 3.17: Ramansspektrum von synthetischem Hellyerit bei Raumtemperatur	35
Abb. 3.18: UV-Vis-Spektrum von Hellyerit bei Raumtemperatur.	37
Abb. 3.19: Kristallstruktur von Hellyerit - a) Blickrichtung entlang der a-Achse, b) Blickrichtung entlang der b-Achse, c) Blickrichtung entlang der c-Achse.....	38
Abb. 3.20: Ausschnitt der Kristallstruktur von Hellyerit mit Wasserstoffbrückenbindungen (O-H...O-C) innerhalb einer Schicht.	39
Abb. 3.21: Ausschnitt der Kristallstruktur von Hellyerit mit Wasserstoffbrückenbindungen (O...H-O-H) zwischen den Schichten.	39
Abb. 4.1: Kristallstruktur von $[Gd(HCO_3)_3(H_2O)_4] \cdot H_2O$ nach Furmanova.....	42

Abb. 4.2: Röntgenpulverdiffraktogramm des Gemisches $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (PDF 37-0559) und $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (PDF 38-0680) bei Raumtemperatur.	43
Abb. 4.3: Röntgenpulverdiffraktogramm von Gadoliniumformiat bei Raumtemperatur.	44
Abb. 4.4: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Ho}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	46
Abb. 4.5: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	46
Abb. 4.6: Struktur von $[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nach Rohrbaugh und Jacobson	47
Abb. 4.7: Vergleich des aus Einkristallstrukturdaten berechneten Röntgenpulverdiffraktogramms von $[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Rohr 1974] mit $\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 80-1332)	50
Abb. 4.8: Röntgenpulverdiffraktogramm von selbst synthetisiertem Holmiumnitrat-Pentahydrat im Vergleich zur Referenz von Maixner und Bartůňek	51
Abb. 4.9: TG/DTA-Analyse von $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	52
Abb. 4.10: Kristallstruktur von $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nach eigener Strukturbestimmung.	53
Abb. 5.1: Phasen im System $\text{MgO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ nach Hopkinson et al.	56
Abb. 5.2: Kristallstruktur von Nesquehonit.	57
Abb. 5.3: Löslichkeit von Nesquehonit in Abhängigkeit der Temperatur.	58
Abb. 5.4: Löslichkeit von Lansfordit und Nesquehonit in Abhängigkeit der Temperatur.	59
Abb. 5.5: Löslichkeit von Lansfordit und Nesquehonit in Abhängigkeit der Fugazität von CO_2	59
Abb. 5.6: Kristallstruktur von Lansfordit	60
Abb. 5.7: Autoklav für $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Synthese nach Ponizovskii und Stavrov	61
Abb. 5.8: Apparatur zur Bestimmung der Magnesium- und Hydrogencarbonationengehalte im Produkt nach Ponizovskii and Stavrov	62
Abb. 5.9: Kristallstruktur von $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HCO}_3)_3]\text{Cl}$ nach Dinnebier und Jansen.	63
Abb. 5.10: Ausschnitt der Kristallstruktur von $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entlang [001].	66
Abb. 5.11: Ramanspektren von Nesquehonit.	68
Abb. 5.12: XRPD von synthetisiertem Nesquehonit.	69
Abb. 5.13: REM-Aufnahme von reinem Nesquehonit (Vergrößerung: 1710 x).	69
Abb. 5.14: REM-Aufnahmen von Nesquehonit mit nicht vollständig entferntem NaNO_3 (Vergrößerung: 1740 x, links) und von Hydromagnesit (Vergrößerung: 4190 x, rechts).	70
Abb. 5.15: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (V10).	71
Abb. 5.16: Mikroskopische Aufnahme von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen.	72
Abb. 5.17: Ramanspektrum von a) $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (V9) im Vergleich zum b) Umwandlungsprodukt bei Lagerung unter Raumtemperatur: Nesquehonit (Spektrometer: RFS 100/S).	73
Abb. 5.18: Grundbausteine in der Kristallstruktur von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:	74
Abb. 5.19: Kristallstruktur von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	75
Abb. 5.20: Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb und zwischen den $[\text{Mg}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]_2$ -Einheiten.	76
Abb. 5.21: Wasserstoffbrücken, welche von den nichtkoordinierenden Wassermolekülen (H5-O5-H5 bzw. H6A-O6-H6B) gebildet werden.	76

Abb. 5.22: Phasendiagramm von $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ nach Diamond und Akinfiev.....	77
Abb. 5.23: Kristallstruktur von CO_2 -Clathrat nach Henning et al.	78
Abb. 5.24: Berechnete Röntgenpulverdiffraktogramme von CO_2 -Clathrat nach Henning et al. (schwarz) und Udachin et al. (rot).....	79
Abb. 5.25: p - $x(\text{CO}_2)$ -Diagramm mit ausgewählten Isothermen nach Diamond und Akinfiev.....	80
Abb. 5.26: Schematische Darstellung der Druckanlage mit kleinem Autoklav.	82
Abb. 5.27: Aufbau eines kleinen Autoklavs.....	82
Abb. 5.28: Druckanlage mit kleinem Autoklav.....	83
Abb. 5.29: Kühlbox zum Einfrieren und Transport der Probe zur Tiefkühltruhe.	83
Abb. 5.30: Probetiegel aus Aluminium (links) und aus Teflonfolie (rechts).....	84
Abb. 5.31: Druckanlage mit großem Autoklav.	85
Abb. 5.32: Probe im großen Autoklav: beim Öffnen des Autoklavs Probleme durch Bildung von festem CO_2 (links) und festgefrorene Probe (rechts).....	85
Abb. 5.33: Kühlblock für XRPD-Messung.	87
Abb. 5.34: Probekappe zur Vermeidung von Eisbildung auf Kühlblock für XRPD-Messung.....	87
Abb. 5.35: Ausgewählte in situ-Ramanspektren der AV 1, 3, 9, 13 mit Hydrogencarbonatbande..	88
Abb. 5.36: In situ-Ramanspektren von AV 1 nach verschiedenen Versuchszeiten.....	89
Abb. 5.37: XRPD-Aufnahme vom Produkt beim Versuch der Synthese von $[\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HCO}_3)_3]\text{Cl}$.	92
Abb. 5.38: XRPD-Aufnahmen von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	93
Abb. 5.39: TG/DTA von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	94
Abb. 5.40: REM-Aufnahmen von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	94
Abb. 5.41: FT-IR-Spektrum von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur.	95
Abb. 5.42: Ramanspektrum von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur.....	95
Abb. 5.43: Kristallstruktur von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	97
Abb. 5.44: Ausschnitte der Kristallstruktur von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zur Darstellung der Koordination der Atome.	98
Abb. 5.45: XRPD-Aufnahmen von a) Gemisch aus Nesquehonit und der unbekannten Phase, b) der unbekannten Phase.....	99
Abb. 5.46: Thermoanalyse von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	100
Abb. 5.47: FT-IR-Spektrum von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur.....	101
Abb. 5.48: REM-Aufnahme von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Vergrößerung: 280 x).....	101
Abb. 5.49: Koordination der Magnesiumionen in $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	102
Abb. 5.50: Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	103
Abb. 5.51: Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	103
Abb. 5.52: Koordination der Cäsiumatome in $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	104
Abb. 6.1: Darstellung des Phasendiagramms K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ bei 25°C und $p(\text{CO}_2) = 1$ bar nach Jänecke und Le Chatelier.....	108

Abb. 6.2: Löslichkeitsdaten im System K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- – H_2O	109
Abb. 6.3: Löslichkeitsdaten im System Mg^{2+} // Cl^- , HCO_3^- – H_2O bei $25^\circ C$, $p(CO_2) = 1$ bar.....	110
Abb. 6.4: Verlauf des $-\lg(m(H_3O^+))$ -Wertes bei LV 7.....	114
Abb. 6.5: Löslichkeiten von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ in Abhängigkeit der Chloridionenkonzentration.	117
Abb. 6.6: Von Harvie, Møller und Weare angepasste Löslichkeitskurve von Nesquehonit in Abhängigkeit der $MgCl_2$ -Konzentration	122
Abb. 6.7: Ausdehnung des $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$ -Feldes im System K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , Cl^- – H_2O bei $25^\circ C$ und $p(CO_2) = 1$ bar nach Jänecke und Le Chatelier	127
Abb. 6.8: Ausschnitt des Phasendiagramms K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , Cl^- – H_2O bei $25^\circ C$ und $p(CO_2) = 1$ bar nach Jänecke und Le Chatelier	128
Abb. 6.9: Modellierung der Löslichkeitskurve von $MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$	131
Abb. 6.10: Auswirkungen der Variation der Wechselwirkungsparameter	133
Abb. A.1: Gemessene und berechnete Intensitäten der Röntgenbeugung in Abhängigkeit des Winkels.....	A-1
Abb. A.2: Gemessene und berechnete (Raumgruppe P2/m) Intensitäten der Röntgenbeugung in Abhängigkeit des Winkels	A-4
Abb. A.3: XRPD-Aufnahmen von $Ni_{12}(CO_3)_8(OH)_6O \cdot (6-8)H_2O$ mit beigemischem NiO	A-19
Abb. A.4: XRPD-Aufnahmen von Hellyerit nach Lagerung bei $25^\circ C$	A-20
Abb. A.5: XRPD-Aufnahmen von Hellyerit nach Lagerung bei $40^\circ C$	A-21
Abb. A.6: XRPD-Aufnahmen von Hellyerit nach Lagerung bei $60^\circ C$	A-22
Abb. A.7: Verschiebung und Aufspaltung der Eisreflexe durch Eiswachstum auf Kühlblock ohne Probekappe.	A-26
Abb. A.8: XRPD-Aufnahmen von kalten Proben aus Autoklavversuchen 1, 3, 8 und 9.	A-27
Abb. A.9: XRPD-Aufnahmen von kalten Proben aus Autoklavversuchen 11, 12, 13 und 15.	A-28
Abb. A.10: XRPD-Aufnahmen von kalten Proben aus Autoklavversuchen 17, 18, 20, 28 und 31.	A-29
Abb. A.11: XRPD-Aufnahmen von kalten Proben aus Autoklavversuchen 32 – 36.	A-30
Abb. A.12: XRPD-Aufnahmen von Probe aus AV 36 bei verschiedenen Temperaturen auf Kühlblock mit Probekappe.....	A-31
Abb. A.13: XRPD-Aufnahmen von AV 37 ($Eis + CO_2$) auf Kühlblock mit Probekappe.....	A-32
Abb. A.14: XRPD-Aufnahmen der kalten Proben von AV 21 – 25 (Versuche mit Aceton).....	A-33
Abb. A.15: Röntgenpulverdiffraktogramm von $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$,.....	A-34
Abb. A.16: Ramanspektrum von $KMgH(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$	A-34

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Verteilung der carbonathaltigen Minerale ohne weitere Anionen entsprechend ihrer Zusammensetzung	4
Tabelle 2.2: Systematisierung von Magnesiumcarbonaten nach Kostov und Kostov	5
Tabelle 2.3: Homologe Reihen von Anionenbaueinheiten in Alkalimetallcarbonaten und -hydrogencarbonaten nach Cirpus	6
Tabelle 2.4: Einteilung von Carbonaten zweiwertiger Kationen.....	9
Tabelle 2.5: Verhältnisse der elektrostatischen Bindungsstärken	13
Tabelle 2.6: Bekannte Kristallstrukturen von Hydrogencarbonaten.	16
Tabelle 3.1: Übersicht bekannter Nickelcarbonate.....	19
Tabelle 3.2: Elementaranalyse von C, H und thermogravimetrische Ergebnisse.	21
Tabelle 3.3: Masseverlust von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6 \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$	24
Tabelle 3.4: Vergleich von berechneten und gemessenen Werten der thermischen und chemischen Analyse sowie der Elementaranalyse von Hellyerit, $\text{NiCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	33
Tabelle 3.5: Ergebnisse der XRPD-Analysen von Hellyerit bei 25, 40 und 60°C in Abhängigkeit der Lagerdauer.	34
Tabelle 3.6: Vergleich der Bandenpositionen in cm^{-1} von IR-Spektren verschiedener Nickelcarbonate.	36
Tabelle 3.7: Vergleich der Bandenpositionen in cm^{-1} von Ramanspektren verschiedener Nickelcarbonate im Wellenzahlenbereich von 400 bis 1400 cm^{-1}	36
Tabelle 4.1: Strukturparameter von $[\text{Gd}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ nach Furmanova et al.	41
Tabelle 4.2: Strukturparameter von $[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	47
Tabelle 4.3: Probleme mit H-Positionen in der Struktur von $[\text{Ho}(\text{HCO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48
Tabelle 4.4: Vergleich der Strukturdaten von $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nach Maixner und Bartůňek mit eigenen Daten.	52
Tabelle 5.1: Synthesebedingungen von Kristallisationsversuchen aus CO_2 -gesättigten MgO -Suspensionen bei tiefer Temperatur.	71
Tabelle 5.2: Vergleich der Ramanbanden verschiedener Magnesiumcarbonat-Hydrate.....	73
Tabelle 5.3: Bandenzuordnung von IR- und Ramanspektren von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Chlorartinit.	96
Tabelle 5.4: Auswertung der thermoanalytischen Untersuchung von $\text{Cs}_2\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	100
Tabelle 6.1: Ansatzberechnungen für die Löslichkeitsversuche mit ChemSage	111
Tabelle 6.2: Ansatzberechnungen für Löslichkeitsversuche von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	115
Tabelle 6.3: Pitzer-Parameter	119
Tabelle 6.4: Für das System K^+ , Mg^{2+} // HCO_3^- , Cl^- – H_2O relevante Wechselwirkungsparameter aus dem Modell von Harvie, Møller und Weare	120
Tabelle 6.5: Berechnung des Löslichkeitsproduktes und der Standard-Gibbs-Energie für $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aus den Löslichkeitsdaten nach Bayliss und Koch.....	124

Tabelle 6.6: Berechnung des Löslichkeitsproduktes und der Standard-Gibbs-Energie für $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aus den Löslichkeitsdaten nach Gloß	124
Tabelle 6.7: Berechnung des Löslichkeitsproduktes und der Standard-Gibbs-Energie für $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aus den Löslichkeitsdaten aus eigenen Daten.	125
Tabelle 6.8: Berechnung des Löslichkeitsproduktes und der Standard-Gibbs-Energie für $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	130
Tabelle 7.1: Aufgeklärte Strukturen von Verbindungen.	137
Tabelle 8.1: Verwendete Chemikalien.	140
Tabelle A.1: Details zur Strukturverfeinerung.	A-2
Tabelle A.2: Kristallographische Daten von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur und Angaben zur röntgenographischen Untersuchung.	A-2
Tabelle A.3: Atomkoordinaten von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur.	A-2
Tabelle A.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$	A-3
Tabelle A.5: Details zur Strukturverfeinerung.	A-4
Tabelle A.6: Vergleich der möglichen Raumgruppen C2/m und P2/m.	A-4
Tabelle A.7: Kristallographische Daten von $\text{NiCO}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur und Angaben zur röntgenographischen Untersuchung.	A-5
Tabelle A.8: Atomkoordinaten von $\text{NiCO}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur in der Raumgruppe P2/m.	A-6
Tabelle A.9: Ausgewählte Bindungslängen von $\text{NiCO}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur.	A-6
Tabelle A.10: Kristallographische Daten von $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung mittels Einkristalldiffraktometrie.	A-7
Tabelle A.11: Atompositionen in der Kristallstruktur von $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	A-8
Tabelle A.12: Anisotrope Auslenkungsparameter in der Struktur von $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	A-9
Tabelle A.13: Kristallographische Daten von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung mittels Einkristalldiffraktometrie.	A-10
Tabelle A.14: Atompositionen in der Kristallstruktur von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	A-11
Tabelle A.15: Anisotrope Auslenkungsparameter in der Struktur von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	A-11
Tabelle A.16: Kristallographische Daten von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung mittels Einkristalldiffraktometrie.	A-12
Tabelle A.17: Atompositionen in der Kristallstruktur von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	A-13
Tabelle A.18: Anisotrope Auslenkungsparameter in der Struktur von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	A-14
Tabelle A.19: Kristallographische Daten von $\text{CsMg}_2(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung mittels Einkristalldiffraktometrie.	A-15
Tabelle A.20: Atompositionen in der Kristallstruktur von $\text{CsMg}_2(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	A-16
Tabelle A.21: Anisotrope Auslenkungsparameter in der Struktur von $\text{CsMg}_2(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	A-18
Tabelle A.22: Übersicht aller Autoklavversuche zur Herstellung von Magnesiumhydrogencarbonat.	A-23
Tabelle A.23: Übersicht der Löslichkeitsversuche von $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	A-35

Tabelle A.24: Testrechnungen zur Niederschlagsbildung von $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ beim Absinken von $f(\text{CO}_2)$ mittels ChemSage – Eingabe.	A-37
Tabelle A.25: Testrechnungen zur Niederschlagsbildung von $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ beim Absinken von $f(\text{CO}_2)$ mittels ChemSage – Ergebnisse.	A-37
Tabelle A.26: Ergebnisse der pH-Messungen der LV 7a und 7b.	A-38
Tabelle A.27: Übersicht der Löslichkeitsversuche von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	A-39

A Anhang

A1 Kristallstrukturen

A1.1 Kristallstrukturlösung von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O}\cdot(6-8)\text{H}_2\text{O}$

Die Strukturlösung von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O}\cdot(6-8)\text{H}_2\text{O}$ wurde bereits veröffentlicht [Rinc 2015]. In Abb. A.1 ist das gemessene und angepasste Röntgenpulverdiffraktogramm zu finden. Details zur Verfeinerung sind in Tabelle A.1, kristallographische Daten und Angaben zur röntgenographischen Untersuchung in Tabelle A.2 aufgeführt. Die Atomkoordinaten sowie ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle A.3 und Tabelle A.4 aufgelistet.

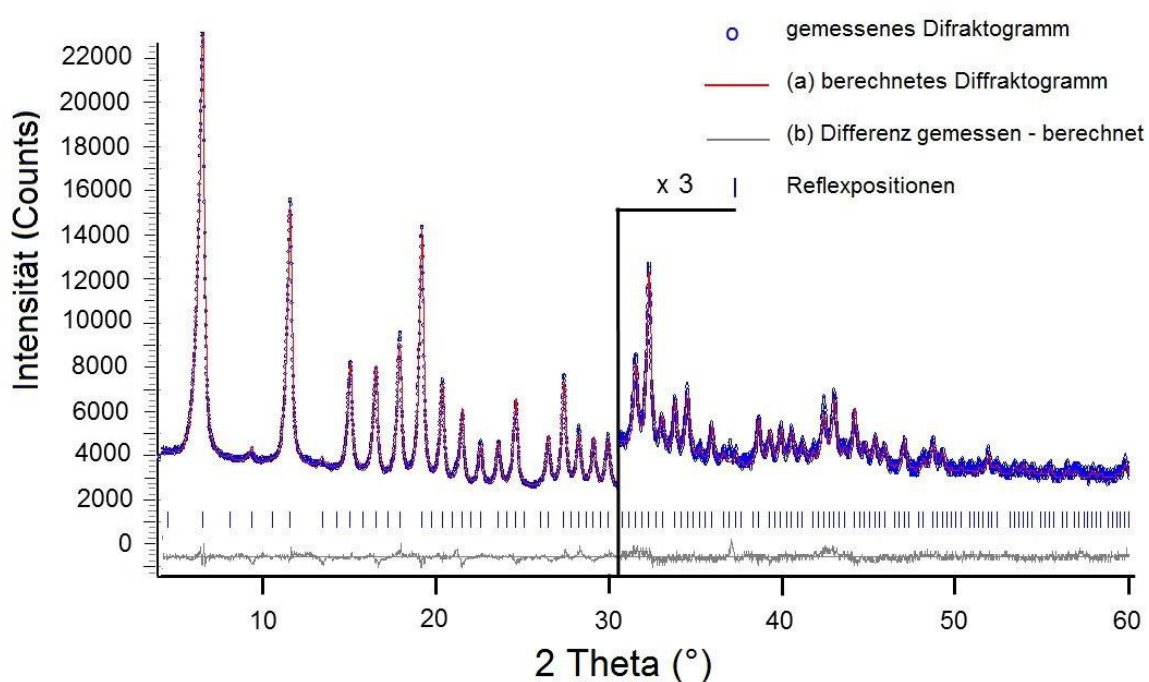


Abb. A.1: Gemessene und berechnete Intensitäten der Röntgenbeugung in Abhängigkeit des Winkels (2θ) bei Raumtemperatur. Der Bereich ab 31° ist 3-fach vergrößert dargestellt, um die Sichtbarkeit zu gewährleisten.

Tabelle A.1: Details zur Strukturverfeinerung.

Programm zu Strukturverfeinerung	TOPAS 4.2 (Bruker AXS) [Bruk 2009]
Routine zur Indizierung	LSI-indexing [Coel 2003]
Mögliche Elementarzellen	P23 (195), $Pm\bar{3}$ (200), $Pn\bar{3}$ (201), P432 (207), P4 ₂ 32 (208), $P\bar{4}3m$ (215) oder $P\bar{4}3n$ (218)
Verfeinerung der Gitterkonstanten und Reflexprofile	Le Bail Fits [LeBa 1988]
Beschreibung des Untergrundes	Chebyshev-Polynome (sechsten Grades)
Beschreibung des amorphen Untergrundes durch Glaskapillare	Lorentz-Peak
Routine zur globalen Optimierung	simulated annealing (SA)

Tabelle A.2: Kristallographische Daten von $Ni_{12}(CO_3)_8(OH)_6O \cdot (6-8)H_2O$ bei Raumtemperatur und Angaben zur röntgenographischen Untersuchung.

Summenformel	$Ni_{12}O_{31}C_8H_6$ = $Ni_{12}(CO_3)_8(OH)_6O$	Wellenlänge (Å)	0,7093 (Mo Kα1)
M (g/mol)	1302,377 ^{a)}	R_{exp} (%) ^{b)}	0,109
Kristallsystem	kubisch	R_p (%) ^{b)}	1,927
Raumgruppe	$P\bar{4}3m$	R_{wp} (%) ^{b)}	2,413
Z	1	R_F^2 (%) ^{b)}	1,085
a (Å)	8,3815(2)	Gemessene	
Röntgenogr. Dichte (g/cm ³)	3,67	Beugungswinkel (°)	2 – 60
Diffraktometer	Stadi P Diffraktometer (Stoe)	Schrittweite (°)	0,010
Geometrie	Debye-Scherrer	Messzeit (h)	23
Kapillare	Borosilicatglas, ø 0,5 mm, (Hilgenberg)	Parameterzahl	33
		Detektor	Mythen 1 K Detektor (Dectris)
		Monochromator	Ge(111)-Johannson

a) Die molekulare Masse bezieht sich auf die Summenformel $Ni_{12}(CO_3)_8(OH)_6O$, d.h. das zeolithartige Wasser wurde nicht berücksichtigt.

b) R_{exp} , R_p , R_{wp} und R_F^2 sind entsprechend der Definition von TOPAS angegeben.

Tabelle A.3: Atomkoordinaten von $Ni_{12}(CO_3)_8(OH)_6O \cdot (6-8)H_2O$ bei Raumtemperatur.

Atom	Wyck.	Lage	S.O.F	x	y	z	B (Å ²)
Ni(1)	12h	2..	1	0,2518(7)	0,5	0	0,90(2)
C(1)	4e	.3m	1	0,1992(21)	0,1992(21)	0,1992(21)	1,37(24)
C(2)	4e	.3m	1	0,7125(20)	0,7125(20)	0,7125(20)	1,37(24)
O(1)	1b	$\bar{4}3m$	1	0,5	0,5	0,5	5,00(32)
O(2)	12i	..m	1	0,2695(12)	0,2695(12)	0,0793(19)	0,24(5)
O(3)	3d	$\bar{4}2m$	1	0,5	0	0	0,24(5)
O(4)	3c	$\bar{4}2m$	1	0	0,5	0,5	0,24(5)
O(5)	12i	..m	1	0,7730(11)	0,7730(11)	0,5818(20)	0,24(5)

Tabelle A.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O}\cdot(6-8)\text{H}_2\text{O}$.

Atom	Bindungslänge (Å)	Atome	Winkel (°)
Ni(1)-O(5)	2,033(10) (2x)	O(2)-Ni(1)-O(3)	94,2(3)
Ni(1)-O(2)	2,049(10) (2x)	O(2)-Ni(1)-O(4)	85,8(3)
Ni(1)-O(4)	2,080(6)	O(2)-Ni(1)-O(5)	89,6(5)
Ni(1)-O(3)	2,1108(6)	O(2)-Ni(1)-O(5)	91,3(5)
C(1)-O(2)	1,305(15) (3x)	O(3)-Ni(1)-O(5)	84,1(3)
C(2)-O(5)	1,309(15) (3x)	O(4)-Ni(1)-O(5)	95,9(3)
		O(2)-C(1)-O(2)	119,4(4)
		O(5)-C(2)-O(5)	119,9(2)

A1.2 Kristallstrukturlösung von $\text{NiCO}_3\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$

Die Strukturlösung von $\text{NiCO}_3\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ wurde bereits veröffentlicht [Bett 2016]. In Abb. A.2 ist das gemessene und angepasste Röntgenpulverdiffraktogramm zu finden. Details zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle A.5 und kristallographische Daten und Angaben zur röntgenographischen Untersuchung sind in Tabelle A.7 aufgeführt.

Für die Raumgruppen $\text{C2}/m$ und $\text{P2}/m$ wurden identische Gitterparameter durch die globale und lokale Optimierung erhalten. Für jede Raumgruppe wurde eine Rietfeldverfeinerung durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass sich einige Reflexintensitäten des gemessenen Pulverdiffraktogramms nur unzureichend mit der Raumgruppe $\text{C2}/m$ beschreiben lassen. Außerdem können einige wenig intensive Reflexe im berechneten Diffraktogramm gar nicht erhalten werden. Deshalb wurde die Verfeinerung mit der niedrig symmetrischeren Raumgruppe $\text{P2}/m$ wiederholt. Dies führt zu einem signifikant besseren R-wp-Wert (Tabelle A.6). Auch die berechnete Dichte stimmt bei der Strukturlösung in der Raumgruppe $\text{P2}/m$ besser mit der gemessenen Dichte von $1,97 \text{ g/cm}^3$ von natürlichem Hellyerit überein [Will 1959] (Tabelle A.6). Die Kristallstrukturlösung in den zwei Raumgruppen korreliert direkt mit dem Hydratwassergehalt von Hellyerit (Tabelle A.6).

Die Atomkoordinaten für die Kristallstrukturlösung in der Raumgruppe $\text{P2}/m$ sowie ausgewählte Abstände sind in Tabelle A.8 und Tabelle A.9 aufgeführt.

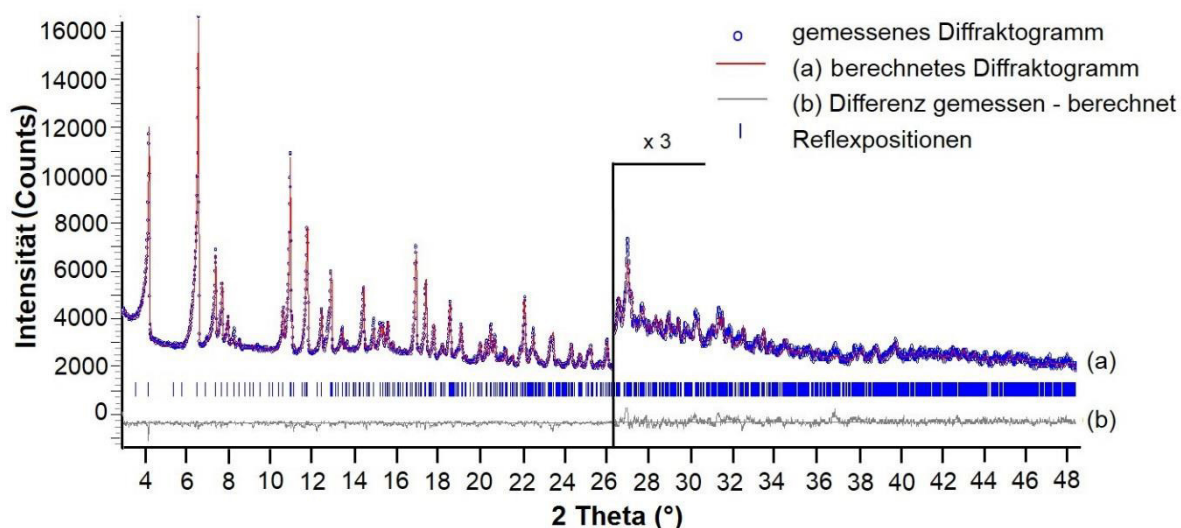


Abb. A.2: Gemessene und berechnete (Raumgruppe $P2/m$) Intensitäten der Röntgenbeugung in Abhängigkeit des Winkels (2θ) bei Raumtemperatur. Der Bereich ab $26,5^\circ$ ist 3-fach vergrößert dargestellt, um die Sichtbarkeit zu gewährleisten.

Tabelle A.5: Details zur Strukturverfeinerung.

Programm zu Strukturverfeinerung	TOPAS 4.2 (Bruker AXS) [Bruk 2009]
Routine zur Indizierung	LSI-indexing [Coel 2003]
Mögliche Elementarzellen	$P2$ (3), $C2$ (5), Pm (6), Cm (8), $P2/m$ (10), $C2/m$ (12)
Verfeinerung der Gitterkonstanten und Reflexprofile	Le Bail Fits [LeBa 1988]
Beschreibung des Untergrundes	Chebyshev-Polynome (sechsten Grades)
Beschreibung des amorphen Untergrundes durch Glaskapillare	Lorentz-Peak
Routine zur globalen Optimierung	simulated annealing (SA)

Tabelle A.6: Vergleich der möglichen Raumgruppen $C2/m$ und $P2/m$.

Raumgruppe	$C2/m$ (12)	$P2/m$ (10)
R-wp-Wert	4,46%	3,21%
Z	4	4
Hydratwassergehalt	6	5,5
Begründung	nicht koordiniertes O-Atom: O(7) auf $8j$ -Position	nicht koordinierende O- Atome: O(7a) auf $2i$, O(7b) auf $4o$ -Position
Berechnete Dichte (g/cm^3)	2,06	1,98

Tabelle A.7: Kristallographische Daten von $\text{NiCO}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur und Angaben zur röntgenographischen Untersuchung.

Summenformel	$\text{NiO}_{8,5}\text{CH}_{11}$ = $\text{NiCO}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	Kapillare	Borosilicatglas, ø 0,5 mm, (Hilgenberg)
M (g/mol)	217,78	Wellenlänge (Å)	0,7093 (Mo Kα1)
Kristallsystem	monoklin	R_{exp} (%) ^{a)}	0,304
Raumgruppe	P2/m (10)	R_p (%) ^{a)}	2,41
Z	4	R_{wp} (%) ^{a)}	3,12
a (Å)	10,769(2)	R_F^2 (%) ^{a)}	1,51
b (Å)	7,295(2)	Gemessene	
c (Å)	9,343(2)	Beugungswinkel (°)	2 – 60
β (°)	94,042(2)	Schrittweite (°)	0,010
Röntgenogr. Dichte (g/cm ³)	1,98	Messzeit (h)	23
Diffraktometer	Stadi P Diffraktometer (Stoe)	Parameterzahl	70
		Detektor	Mythen 1 K Detektor (Dectris)
Geometrie	Debye-Scherrer	Monochromator	Ge(111)-Johannson

a) R_{exp} , R_p , R_{wp} und R_F^2 sind entsprechend der Definition von TOPAS angegeben.

Tabelle A.8: Atomkoordinaten von $\text{NiCO}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur in der Raumgruppe $P2_1/m$.

Atom	Wyck.	Lage	S.O.F	x	y	z	B (\AA^2)
Ni(1a)	2n	m	1	0,0141(8)	0	0,6664(10)	0,93(7)
Ni(1b)	2m	m	1	0,4844(7)	1/2	0,3260(10)	0,93(7)
C(1a)	2n	m	1	0,7584(49)	0	0,5279(68)	2,91(70)
C(1b)	2m	m	1	0,7390(51)	1/2	0,4987(67)	2,91(70)
O(1a)	2n	m	1	0,8801(28)	0	0,5200(39)	2,08(15)
O(2a)	2n	m	1	0,6863(26)	0	0,4112(27)	2,08(15)
O(3a)	2n	m	1	0,7128(29)	0	0,6522(35)	2,08(15)
O(4a)	4o	1	1	0,9906(19)	0,7298(29)	0,3113(30)	2,08(15)
O(5a)	2n	m	1	0,1039(24)	0	0,1433(32)	2,08(15)
O(6a)	2n	m	1	0,1760(23)	0	0,8106(33)	2,08(15)
O(1b)	2m	m	1	0,6135(29)	1/2	0,4948(36)	2,08(15)
O(2b)	2m	m	1	0,8068(26)	1/2	0,6290(27)	2,08(15)
O(3b)	2m	m	1	0,7950(27)	1/2	0,3769(29)	2,08(15)
O(4b)	4o	1	1	0,5160(19)	0,2144(31)	0,6883(28)	2,08(15)
O(5b)	2m	m	1	0,4045(23)	1/2	0,8306(32)	2,08(15)
O(6b)	2m	m	1	0,3459(23)	1/2	0,1629(36)	2,08(15)
O(7a)	2i	2	1	0	0,6479(26)	0	1,91(30)
O(7b)	4o	1	1	0,6500(10)	0,1705(16)	0,0040(17)	1,91(30)

Tabelle A.9: Ausgewählte Bindungslängen von $\text{NiCO}_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur.

Atome	Abstand (\AA)	Atome	Abstand (\AA)
Ni(1a)-O(4a)	1,98(2) (2x)	Ni(1b)-O(4b)	2,09(2) (2x)
Ni(1a)-O(1a)	2,15(4) (2x)	Ni(1b)-O(1b)	2,04(4) (2x)
Ni(1a)-O(5a)	2,26(3)	Ni(1b)-O(5b)	1,95(3)
Ni(1a)-O(6a)	2,13(3)	Ni(1b)-O(6b)	2,06(3)
C(1a)-O(1a)	1,32(6)	C(1b)-O(1b)	1,35(6)
C(1a)-O(2a)	1,29(6)	C(1b)-O(2b)	1,37(6)
C(1a)-O(3a)	1,29(7)	C(1b)-O(3b)	1,32(7)

A1.3 Kristallstrukturlösung von $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Die Strukturlösung von $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurde bereits veröffentlicht [Rinc 2017]. Kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle A.10 aufgeführt. In Tabelle A.11 und Tabelle A.12 sind die Atompositionen und Auslenkungsparameter der Atome zu finden.

Tabelle A.10: Kristallographische Daten von $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung mittels Einkristalldiffraktometrie.

Summenformel	$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Diffraktometer	STOE IPDS 2
M (g/mol)	441,04	Detektorauflösung (Pixel mm^{-1})	6,67
Kristallsystem	triklin	Scanmethode	Rotationsscanmethode
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (2)	Absorptionskorrektur	Integration
Messtemperatur (K)	200	T_{\min} , T_{\max}	0,333, 0,472
Z	2	Anzahl gemessener, unabhängiger und erhaltener [$I > 2\sigma(I)$] Reflexe	4995, 2398, 2281
a (Å)	6,5680(14)		
b (Å)	9,503(2)		
c (Å)	10,462(2)		
α (°)	63,739(14)	R_{int}	0,047
β (°)	84,443(16)	θ -Werte (°)	$\theta_{\max} = 27,5$, $\theta_{\min} = 2,2$
γ (°)	76,000(16)	$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å $^{-1}$)	0,650
V (Å 3)	568,1(2)	Verfeinerung von	F^2
F(000)	420	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0,025, 0,063, 1,05
D_x (Mg m $^{-3}$)	2,578	Reflexanzahl	2594
Wellenlänge	0,7093 (Mo K α 1)	Parameteranzahl	203
Anzahl der Reflexe für Zellmessung	8475	Anzahl von Restraints	10
θ -Bereich (°) für Zellmessung	3,5 – 27,1	$(\Delta/\sigma)_{\max}$	< 0,001
		$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å $^{-3}$)	1,85, -1,31
μ (mm $^{-1}$)	7,06	Computerprogramm	SHELXL2016/6

Tabelle A.11: Atompositionen in der Kristallstruktur von $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{iso}
Ho1	2i	0,25544(3)	0,15195(2)	0,20471(2)	
N1	2i	0,0307(6)	0,2206(5)	-0,0563(4)	
N2	2i	0,4754(6)	-0,1848(5)	0,3524(5)	
N3	2i	-0,0223(7)	0,2869(5)	0,3762(4)	
O1	2i	-0,0525(6)	0,2890(4)	0,0212(4)	
O2	2i	0,2051(5)	0,1186(4)	-0,0093(4)	
O3	2i	-0,0513(6)	0,2469(5)	-0,1681(4)	
O4	2i	0,4398(6)	-0,0809(4)	0,4052(4)	
O5	2i	0,3940(6)	-0,1362(4)	0,2316(4)	
O6	2i	0,5814(7)	-0,3185(5)	0,4173(4)	
O7	2i	-0,0010(6)	0,3616(5)	0,2424(4)	
O8	2i	0,0918(6)	0,1448(4)	0,4332(4)	
O9	2i	0,1404(7)	0,3448(5)	0,4455(5)	
O10	2i	0,4768(6)	0,2359(4)	0,3054(4)	
O11	2i	-0,0156(6)	-0,0030(4)	0,2780(4)	
O12	2i	0,3039(6)	0,4015(4)	0,0302(4)	
O13	2i	0,5934(6)	0,1150(5)	0,1053(4)	
O14	2i	0,5061(7)	0,4538(5)	0,7787(4)	
H10A	2i	0,47(2)	0,191(15)	0,393(2)	0,11(5)
H10B	2i	0,468(9)	0,333(3)	0,278(6)	0,007(13)
H11A	2i	0,018(15)	-0,078(8)	0,255(10)	0,06(3)
H11B	2i	-0,048(9)	-0,045(6)	0,360(3)	0,008(13)
H12A	2i	0,375(10)	0,406(9)	-0,041(5)	0,03(2)
H12B	2i	0,239(12)	0,495(4)	0,004(9)	0,05(2)
H13A	2i	0,677(11)	0,117(10)	0,157(7)	0,05(2)
H13B	2i	0,629(11)	0,043(6)	0,079(7)	0,028(18)
H14A	2i	0,431(12)	0,463(12)	0,715(7)	0,06(3)
H14B	2i	0,610(11)	0,38(1)	0,792(13)	0,09(4)

Tabelle A.12: Anisotrope Auslenkungsparameter in der Struktur von $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ho1	0,01283(11)	0,01044(11)	0,0103(1)	-0,00171(7)	-0,00092(7)	-0,00389(8)
N1	0,0160(18)	0,0147(19)	0,0163(19)	-0,0045(16)	-0,0031(15)	-0,0058(16)
N2	0,0166(19)	0,0142(19)	0,020(2)	-0,0036(16)	-0,0019(15)	-0,0071(16)
N3	0,019(2)	0,021(2)	0,0136(19)	-0,0044(17)	0,0042(15)	-0,0075(17)
O1	0,0197(17)	0,0161(17)	0,0194(17)	-0,0011(14)	0,0003(13)	-0,0102(14)
O2	0,0163(16)	0,0200(18)	0,0212(17)	0,0044(14)	-0,0041(13)	-0,0110(15)
O3	0,028(2)	0,026(2)	0,0212(18)	-0,0018(16)	-0,0097(15)	-0,0110(16)
O4	0,0277(19)	0,0129(16)	0,0161(16)	0,0003(14)	-0,0056(14)	-0,0063(14)
O5	0,0212(17)	0,0182(17)	0,0203(17)	-0,0022(14)	-0,0043(14)	-0,0102(14)
O6	0,032(2)	0,0150(18)	0,030(2)	0,0086(16)	-0,0112(17)	-0,0071(16)
O7	0,0251(18)	0,0198(18)	0,0127(16)	0,0008(15)	-0,0001(13)	-0,0048(14)
O8	0,0260(19)	0,0141(17)	0,0155(16)	-0,0021(15)	0,0015(13)	-0,0051(14)
O9	0,034(2)	0,028(2)	0,027(2)	0,0006(18)	0,0080(17)	-0,0153(18)
O10	0,0258(18)	0,0138(17)	0,0167(17)	-0,0068(15)	-0,0030(14)	-0,0043(14)
O11	0,0230(18)	0,0206(18)	0,0124(16)	-0,0101(15)	0,0041(13)	-0,0074(14)
O12	0,0195(17)	0,0132(17)	0,0154(17)	-0,0032(14)	0,0003(13)	-0,0013(14)
O13	0,0153(16)	0,0239(19)	0,0280(19)	-0,0053(15)	-0,0009(14)	-0,0162(16)
O14	0,035(2)	0,0161(18)	0,0202(18)	-0,0042(17)	-0,0028(16)	-0,0080(15)

A1.4 Kristallstrukturlösung von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Die Kristallstrukturlösung wurde aus Einkristalldaten erhalten. Kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle A.13 aufgeführt. In Tabelle A.14 und Tabelle A.15 sind die Atompositionen und Auslenkungsparameter der Atome zu finden.

Tabelle A.13: Kristallographische Daten von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung mittels Einkristalldiffraktometrie.

Summenformel	$\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Detektorauflösung (Pixel mm^{-1})	6,67
M (g/mol)	192,42	Scanmethode	Rotationsscanmethode
Kristallsystem	orthorhombisch	Absorptionskorrektur	Integration
Raumgruppe	<i>Pbam</i> (55)	T_{\min} , T_{\max}	0,694, 0,887
Messtemperatur (K)	200	Anzahl gemessener, unabhängiger und erhaltener [$I > 2\sigma(I)$]	
Z	4	Reflexe	8319, 980, 861
a (Å)	12,3564(18)	R_{int}	0,036
b (Å)	6,5165(7)	Θ -Werte (°)	$\theta_{\max} = 27,5$, $\theta_{\min} = 3,3$
c (Å)	9,9337(11)	$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0,650
V (Å ³)	799,87(17)	Verfeinerung von	F^2
F(000)	408	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0,026, 0,076, 1,13
D_x (Mg m ⁻³)	1,598	Reflexanzahl	980
Wellenlänge	0,7093 (Mo K α 1)	Parameteranzahl	83
μ (mm ⁻¹)	0,24	Anzahl von Restraints	0
Anzahl der Reflexe für Zellmessung	9707	$(\Delta/\sigma)_{\max}$	< 0,001
θ -Bereich (°) für Zellmessung	2,7 – 27,0	$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0,20, -0,21
Diffraktometer	STOE IPDS 2	Computerprogramm	SHELXL2016/6

Tabelle A.14: Atompositionen in der Kristallstruktur von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{iso}
Mg1	4f	0,5	0	0,33920(5)	
C1	4h	0,61243(10)	0,3494(2)	0,5	
O1	4h	0,55566(7)	0,18161(15)	0,5	
O2	8i	0,55967(6)	0,20738(11)	0,19770(8)	
O3	8i	0,35726(6)	0,16456(12)	0,32876(8)	
O4	8i	0,64093(5)	0,43106(12)	0,61220(7)	
O5	4g	0,40380(9)	0,32395(19)	1	
O6	4g	0,69324(9)	0,05852(19)	0	
H2A	8i	0,6047(13)	0,165(3)	0,1443(15)	0,037(4)
H2B	8i	0,5886(14)	0,295(3)	0,248(2)	0,055(5)
H3A	8i	0,3586(14)	0,297(3)	0,3532(16)	0,048(5)
H3B	8i	0,3013(14)	0,125(2)	0,3455(15)	0,037(4)
H6A	4g	0,7561(18)	0,057(3)	0	0,033(5)
H6B	4g	0,6751(17)	-0,071(4)	0	0,039(5)
H5	8i	0,4423(14)	0,311(3)	0,9345(17)	0,052(5)

Tabelle A.15: Anisotrope Auslenkungsparameter in der Struktur von $\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mg1	0,0164(2)	0,0161(3)	0,0189(3)	-0,00102(16)	0,00000	0,00000
C1	0,0133(5)	0,0142(6)	0,0255(6)	0,0010(5)	0,00000	0,00000
O1	0,0201(5)	0,0153(4)	0,0219(5)	-0,0046(3)	0,00000	0,00000
O2	0,0227(4)	0,0227(4)	0,0226(4)	-0,0019(3)	0,0021(3)	0,0018(3)
O3	0,0177(4)	0,0187(4)	0,0334(4)	0,0003(3)	0,0015(3)	-0,0026(3)
O4	0,0225(3)	0,0180(3)	0,0292(4)	-0,0030(3)	-0,0030(3)	-0,0029(3)
O5	0,0230(5)	0,0361(6)	0,0306(6)	0,0012(4)	0,00000	0,00000
O6	0,0220(6)	0,0282(6)	0,0341(6)	-0,0025(4)	0,00000	0,00000

A1.5 Kristallstrukturlösung von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Die Kristallstruktur wurde aus Einkristalldaten mittels Synchrotronstrahlung erhalten. Kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle A.16 aufgeführt. In Tabelle A.17 und Tabelle A.18 sind die Atompositionen und Auslenkungsparameter der Atome zu finden.

Tabelle A.16: Kristallographische Daten von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung mittels Einkristalldiffraktometrie.

Summenformel	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Diffraktometer	STOE IPDS II
M (g/mol)	305,64	Absorptionskorrektur	sphärisch, $r(\text{equiv}) = 0,02 \text{ mm}$
Kristallsystem	monoklin	Anzahl gemessener, unabhängiger und erhaltener [$I > 2\sigma(I)$] Reflexe	4448, 4448, 3583
Raumgruppe	C 1c1		
Messtemperatur (K)	150		
Z	4	$\theta_{\text{max}} (^\circ)$	26,7
a (Å)	13,368(5)	$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} (\text{Å}^{-1})$	0,561
b (Å)	11,262(5)	Bereiche von h, k, l	h = -14 \rightarrow 14, k = -12 \rightarrow 12, l = -10 \rightarrow 10
c (Å)	9,266(4)		
$\beta (^\circ)$	118,83	Verfeinerung von	F^2
V (Å ³)	1222,0(9)	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0,053, 0,161, 1,12
F(000)	632	Reflexanzahl	4791
$D_x (\text{Mg m}^{-3})$	1,661	Parameteranzahl	179
Wellenlänge	0,8 Å	Anzahl von Restraints	22
Anzahl der Reflexe für Zellmessung	4192	Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 0,094P]^2$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
θ -Bereich (°) für Zellmessung	2,7 – 29,5	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	< 0,001
		$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} (\text{e Å}^{-3})$	0,36, -0,43
$\mu (\text{mm}^{-1})$	0,93	Absoluter Strukturparameter	0,43(13)
Kristallgröße	0,13 x 0,07 x 0,01	Computerprogramm	SHELXL2016/6
Kristallform	nadelförmig		

Tabelle A.17: Atompositionen in der Kristallstruktur von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{iso}
Mg1	4a	0,4801(4)	0,1376(3)	0,5771(6)	
Mg2	4a	0,4708(3)	0,1837(4)	0,9931(5)	
Cl1	4a	0,1825(3)	0,9715(3)	0,5763(4)	
Cl2	4a	0,2944(3)	0,5078(3)	0,0497(4)	
C1	4a	0,4795(10)	0,0190(12)	0,2714(13)	
O1	4a	0,4661(9)	0,2884(9)	1,1718(12)	
H1B	4a	0,419(11)	0,341(10)	1,152(18)	0,034
H1A	4a	0,468(13)	0,250(11)	1,247(14)	0,034
O2	4a	0,4771(7)	0,0395(8)	1,1333(10)	
O3	4a	0,6440(9)	0,1968(9)	1,1050(12)	
H3B	4a	0,680(13)	0,211(16)	1,203(6)	0,034
H3A	4a	0,688(12)	0,153(13)	1,09(2)	0,034
O4	4a	0,2896(8)	0,1586(9)	0,8686(11)	
H4B	4a	0,264(12)	0,148(13)	0,932(14)	0,029
H4A	4a	0,255(12)	0,112(11)	0,792(12)	0,029
O5	4a	0,4634(9)	0,3447(9)	0,8750(12)	
H5A	4a	0,433(12)	0,371(12)	0,781(7)	0,034
H5B	4a	0,509(12)	0,395(10)	0,933(13)	0,034
O6	4a	0,4774(8)	0,0931(8)	0,8055(12)	
O7	4a	0,4802(9)	0,3153(9)	0,5418(13)	
H7A	4a	0,427(8)	0,361(9)	0,52(2)	0,034
H7B	4a	0,536(7)	0,358(10)	0,57(2)	0,034
O8	4a	0,6599(8)	0,1449(9)	0,7010(12)	
H8B	4a	0,694(12)	0,111(12)	0,790(8)	0,029
H8A	4a	0,686(11)	0,116(12)	0,645(12)	0,029
O9	4a	0,4820(8)	0,1034(8)	0,3651(11)	
O10	4a	0,3036(8)	0,1571(9)	0,4583(11)	
H10B	4a	0,278(11)	0,150(13)	0,359(5)	0,029
H10A	4a	0,262(10)	0,117(12)	0,481(14)	0,029

Tabelle A.18: Anisotrope Auslenkungsparameter in der Struktur von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mg1	0,023(2)	0,017(2)	0,0156(18)	-0,0018(19)	0,0114(15)	-0,004(2)
Mg2	0,022(2)	0,019(2)	0,0152(18)	0,0026(17)	0,0102(16)	0,0000(17)
Cl1	0,0248(16)	0,0273(19)	0,0302(17)	-0,0052(14)	0,0162(14)	-0,0031(15)
Cl2	0,0242(15)	0,0255(16)	0,0257(15)	0,0023(14)	0,0126(12)	0,0018(14)
C1	0,021(6)	0,023(8)	0,010(7)	0,001(5)	0,008(6)	-0,009(6)
O1	0,048(6)	0,021(5)	0,024(5)	0,008(4)	0,023(5)	0,009(4)
O2	0,027(5)	0,017(5)	0,017(4)	0,005(4)	0,013(4)	-0,003(4)
O3	0,030(6)	0,032(6)	0,023(5)	0,005(4)	0,013(5)	-0,001(4)
O4	0,028(5)	0,030(5)	0,017(5)	-0,002(4)	0,012(4)	0,001(4)
O5	0,040(6)	0,023(5)	0,020(5)	-0,006(4)	0,013(4)	-0,001(4)
O6	0,025(5)	0,016(5)	0,017(4)	0,000(4)	0,012(4)	0,002(4)
O7	0,030(5)	0,022(5)	0,038(7)	0,006(4)	0,021(5)	0,004(4)
O8	0,024(5)	0,029(5)	0,020(5)	0,003(4)	0,010(4)	-0,003(4)
O9	0,034(6)	0,018(5)	0,020(5)	0,002(4)	0,018(4)	0,005(4)
O10	0,025(5)	0,029(6)	0,019(5)	0,001(4)	0,012(4)	0,002(4)

A1.6 Kristallstrukturlösung von $\text{CsMg}_2(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Die Kristallstrukturlösung wurde aus Einkristalldaten erhalten. Kristallographische Daten und Details zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle A.19 aufgeführt. In Tabelle A.20 und Tabelle A.21 sind die Atompositionen und Auslenkungsparameter der Atome zu finden.

Tabelle A.19: Kristallographische Daten von $\text{CsMg}_2(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung mittels Einkristalldiffraktometrie.

Summenformel	$\text{CsMg}_2(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Diffraktometer	STOE IPDS 2
M (g/mol)	843,27	Detektorauflösung (Pixel mm^{-1})	6,67
Kristallsystem	monoklin	Scanmethode	Rotationsscanmethode
Raumgruppe	$P 2_1/n$ (14)	Absorptionskorrektur	Integration
Messtemperatur (K)	200	T_{\min}, T_{\max}	0,151, 0,439
Z	4	Anzahl gemessener, unabhängiger und erhaltener [$I > 2\sigma(I)$]	
a (Å)	9,1617(9)	Reflexe	37526, 37526, 31786
b (Å)	19,233(3)	θ -Werte (°)	$\theta_{\max} = 27,5$, $\theta_{\min} = 2,7$
c (Å)	13,0065(13)	$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å $^{-1}$)	0.650
β (°)	91,136(8)	Verfeinerung von	F^2
V (Å 3)	2991,4(4)	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0,073, 0,274, 1,21
F(000)	1632	Reflexanzahl	37526
D_x (Mg m $^{-3}$)	2,444	Parameteranzahl	405
Wellenlänge	0,7093 (Mo K α 1)	Anzahl von Restraints	19
Anzahl der Reflexe für Zellmessung	11266	$(\Delta/\sigma)_{\max}$	< 0,001
θ -Bereich (°) für Zellmessung	10,0 – 27,5	$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å $^{-3}$)	3,45, -2,86
μ (mm $^{-1}$)	3,41	Computerprogramm	SHELXL2016/6

Tabelle A.20: Atompositionen in der Kristallstruktur von $\text{CsMg}_2(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{iso}
Cs1	4e	0,00975(7)	0,66121(4)	-0,01626(5)	
Cs2	4e	0,32369(7)	0,49560(3)	0,40043(5)	
Mg1	4e	0,1796(3)	0,68436(16)	0,3146(2)	
Mg2	4e	-0,2578(4)	0,50315(14)	0,2539(2)	
Mg3	4e	0,5192(3)	0,68707(16)	-0,0165(2)	
Mg4	4e	-0,1478(3)	0,68951(16)	-0,3500(2)	
C1	4e	-0,3307(10)	0,6520(5)	-0,1683(7)	
C2	4e	0,3367(10)	0,6479(5)	0,1656(7)	
C3	4e	-0,0040(9)	0,6485(5)	0,4985(7)	
C4	4e	-0,3472(9)	0,3690(5)	0,3489(7)	
C5	4e	-0,3221(9)	0,6243(5)	0,3185(6)	
O1	4e	-0,0039(8)	0,6901(4)	0,2223(6)	
O2	4e	0,3627(8)	0,6785(4)	0,4098(6)	
O3	4e	0,0684(8)	0,6279(4)	0,4208(5)	
O4	4e	0,3188(7)	0,7114(3)	0,1938(5)	
O5	4e	0,2623(8)	0,6025(4)	0,2168(5)	
O6	4e	0,4196(8)	0,6297(4)	0,0929(5)	
O7	4e	0,3265(8)	0,6867(4)	-0,1058(6)	
O8	4e	0,7041(8)	0,6938(4)	0,0761(6)	
O9	4e	0,0403(8)	0,6925(4)	-0,2550(6)	
O10	4e	-0,3380(8)	0,6890(4)	-0,4405(6)	
O11	4e	-0,2553(8)	0,6338(4)	-0,2448(5)	
O12	4e	-0,3561(8)	0,7159(3)	-0,1449(5)	
O13	4e	-0,3848(7)	0,6063(3)	-0,1054(5)	
O14	4e	-0,4400(9)	0,5048(4)	0,1568(7)	
O15	4e	-0,1269(8)	0,4854(4)	0,1256(5)	
O16	4e	-0,2421(7)	0,6121(3)	0,2376(5)	
O17	4e	-0,3496(8)	0,6860(3)	0,3457(6)	

Tabelle A.20: Atompositionen in der Struktur von $\text{CsMg}_2(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – Fortsetzung.

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{iso}
O18	4e	-0,2817(8)	0,3984(3)	0,2721(5)	
O19	4e	-0,3974(12)	0,4052(5)	0,4216(7)	
O20	4e	-0,3608(11)	0,3043(4)	0,3507(7)	
O21	4e	-0,0558(7)	0,6056(3)	0,5649(5)	
O22	4e	-0,0314(8)	0,7136(3)	0,5157(5)	
O23	4e	-0,0707(9)	0,5042(3)	0,3440(6)	
O24	4e	-0,3688(7)	0,5693(4)	0,3653(5)	
O25	4e	0,1732(8)	0,4981(3)	0,0875(6)	
H1A	4e	-0,069(11)	0,662(5)	0,226(11)	0,0260
H1B	4e	-0,028(13)	0,729(4)	0,201(10)	0,03(3)
H2A	4e	0,435(10)	0,679(8)	0,375(9)	0,04(4)
H2B	4e	0,374(18)	0,656(8)	0,462(8)	0,05(5)
H7A	4e	0,301(15)	0,725(4)	-0,127(11)	0,04(4)
H7B	4e	0,316(14)	0,661(6)	-0,155(7)	0,03(3)
H8A	4e	0,735(14)	0,731(4)	0,10(1)	0,03(3)
H8B	4e	0,728(12)	0,667(5)	0,123(7)	0,01(2)
H9A	4e	0,076(12)	0,729(4)	-0,234(9)	0,02(3)
H9B	4e	0,089(19)	0,658(6)	-0,252(17)	0,08(6)
H10A	4e	-0,423(11)	0,683(13)	-0,421(19)	0,10(8)
H10B	4e	-0,34(2)	0,688(11)	-0,503(4)	0,08(6)
H14A	4e	-0,401(16)	0,513(8)	0,100(7)	0,04(4)
H14B	4e	-0,48(3)	0,543(8)	0,17(2)	0,13(10)
H15A	4e	-0,042(6)	0,496(4)	0,122(8)	0,00(2)
H15B	4e	-0,157(15)	0,490(7)	0,066(5)	0,03(3)
H23A	4e	-0,051(15)	0,542(4)	0,369(10)	0,04(4)
H23B	4e	-0,040(15)	0,468(5)	0,371(10)	0,04(4)
H25A	4e	0,222(11)	0,464(4)	0,101(9)	0,02(3)
H25B	4e	0,21(2)	0,522(12)	0,125(16)	0,07(6)

Tabelle A.21: Anisotrope Auslenkungsparameter in der Struktur von $\text{CsMg}_2(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cs1	0,0293(4)	0,0358(4)	0,0260(4)	-0,0017(2)	0,0086(3)	-0,0031(2)
Cs2	0,0259(4)	0,0232(4)	0,0301(4)	-0,00246(19)	0,0026(3)	0,0020(2)
Mg1	0,0136(15)	0,0185(14)	0,0133(15)	-0,0001(10)	0,0023(11)	-0,0002(11)
Mg2	0,0193(15)	0,0154(14)	0,0197(14)	-0,0015(9)	0,0025(12)	0,0001(10)
Mg3	0,0135(15)	0,0179(14)	0,0135(16)	0,001(1)	0,0036(11)	-0,0001(10)
Mg4	0,0125(14)	0,0188(14)	0,0130(15)	0,0006(10)	0,0027(11)	0,0000(11)
C1	0,016(4)	0,015(4)	0,014(4)	-0,002(3)	-0,004(3)	0,000(3)
C2	0,016(4)	0,018(4)	0,013(4)	0,003(3)	-0,003(3)	0,001(3)
C3	0,014(5)	0,018(4)	0,016(4)	0,001(3)	-0,008(4)	0,000(3)
C4	0,010(3)	0,023(4)	0,015(4)	-0,004(3)	-0,002(3)	0,002(3)
C5	0,010(4)	0,027(4)	0,011(4)	-0,004(3)	0,000(3)	0,001(3)
O1	0,016(3)	0,023(3)	0,025(4)	-0,003(2)	-0,001(3)	0,003(3)
O2	0,017(3)	0,035(4)	0,016(3)	0,002(3)	0,002(3)	0,006(3)
O3	0,023(3)	0,022(3)	0,015(3)	0,001(2)	0,008(3)	-0,004(2)
O4	0,022(3)	0,017(3)	0,017(3)	0,001(2)	0,006(2)	0,001(2)
O5	0,021(3)	0,022(3)	0,021(3)	-0,001(2)	0,011(3)	0,003(2)
O6	0,019(3)	0,022(3)	0,018(3)	0,002(2)	0,007(3)	0,001(2)
O7	0,019(3)	0,024(3)	0,019(4)	0,002(2)	0,000(3)	-0,005(3)
O8	0,021(3)	0,027(3)	0,018(3)	-0,001(3)	-0,004(3)	0,006(3)
O9	0,019(3)	0,028(4)	0,018(3)	0,003(3)	-0,001(3)	-0,003(3)
O10	0,014(3)	0,037(4)	0,017(3)	-0,004(3)	0,000(3)	-0,002(3)
O11	0,025(4)	0,025(3)	0,016(3)	0,000(3)	0,010(3)	0,002(3)
O12	0,027(4)	0,016(3)	0,017(3)	0,001(2)	0,005(3)	0,002(2)
O13	0,015(3)	0,022(3)	0,016(3)	-0,002(2)	0,007(2)	0,002(2)
O14	0,023(4)	0,021(3)	0,046(5)	0,001(2)	-0,011(3)	-0,003(3)
O15	0,021(3)	0,042(4)	0,021(3)	-0,001(3)	0,006(3)	0,002(3)
O16	0,020(3)	0,016(3)	0,019(3)	0,001(2)	0,004(2)	0,001(2)
O17	0,026(3)	0,018(3)	0,026(3)	0,002(2)	0,001(3)	-0,001(3)
O18	0,035(4)	0,018(3)	0,020(3)	-0,007(3)	0,007(3)	0,002(2)
O19	0,075(6)	0,044(5)	0,030(4)	0,027(5)	0,023(4)	0,000(3)
O20	0,070(6)	0,021(4)	0,030(4)	-0,009(4)	-0,007(4)	0,009(3)
O21	0,018(3)	0,022(3)	0,017(3)	-0,001(2)	0,005(2)	0,002(2)
O22	0,021(3)	0,017(3)	0,015(3)	0,001(2)	0,004(2)	-0,001(2)
O23	0,031(4)	0,019(3)	0,035(4)	0,000(2)	-0,012(3)	0,004(3)
O24	0,030(3)	0,019(3)	0,029(3)	-0,002(2)	0,010(3)	0,003(3)
O25	0,020(3)	0,023(4)	0,023(3)	0,000(2)	0,000(3)	-0,002(2)

A2 XRPD-Aufnahmen von Nickelcarbonaten

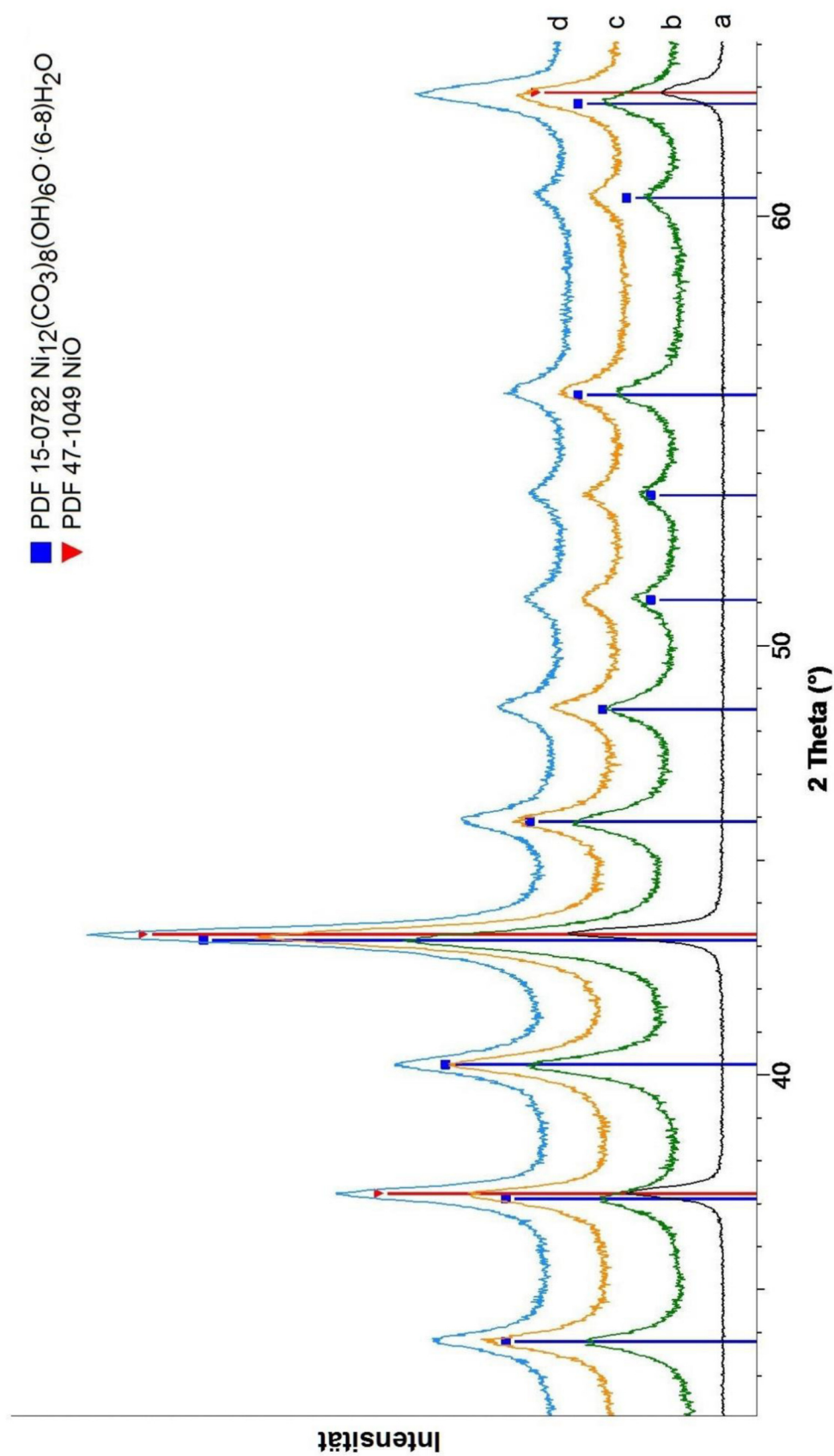


Abb. A.3: XRPD-Aufnahmen von $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$ mit beigemischtem NiO . a) reines NiO , b) reines $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$, c) 95 Mass-% $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$, 5 Mass-% NiO , d) 90 Mass-% $\text{Ni}_{12}(\text{CO}_3)_8(\text{OH})_6\text{O} \cdot (6-8)\text{H}_2\text{O}$, 10 Mass-% NiO , Messbedingungen: $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung, Messbereich: $5 - 70^\circ 2\theta$, Schrittweite: $0,0175^\circ$, Zählrate: $0,2 \text{ s}$.

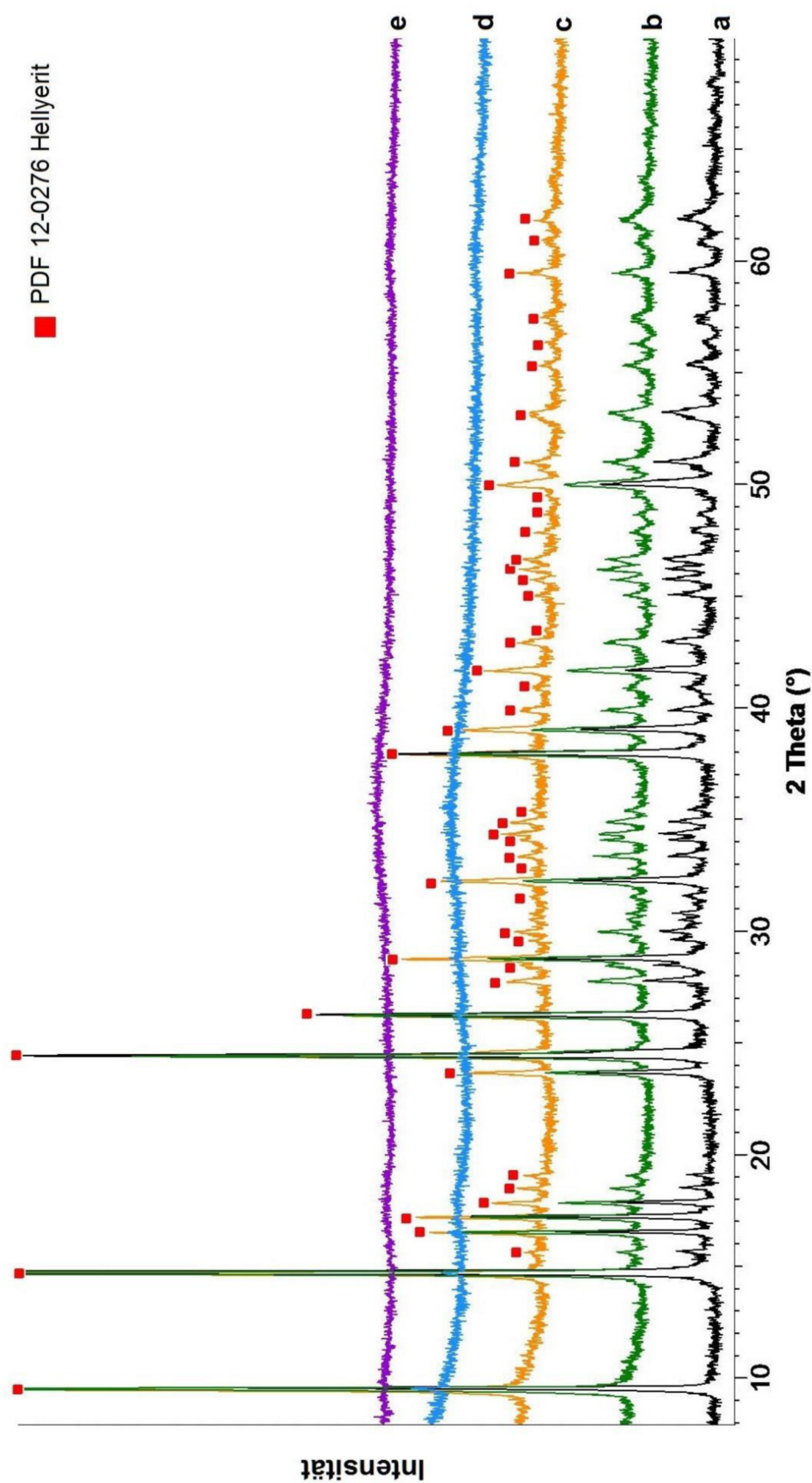


Abb. A.4: XRPD-Aufnahmen von Hellyerit nach Lagerung bei 25°C. a) nach 21 Tagen, b) nach 2 Monaten und 23 Tagen, c) nach 4 Monaten und 5 Tagen, d) nach 7 Monaten und 1 Tag, e) nach 16 Monaten und 15 Tagen. Messbedingungen: Cu-K α -Strahlung, Messbereich: 5 – 70° 2 θ , Schrittweite: 0,0175°, Zählrate: 0,2 s.

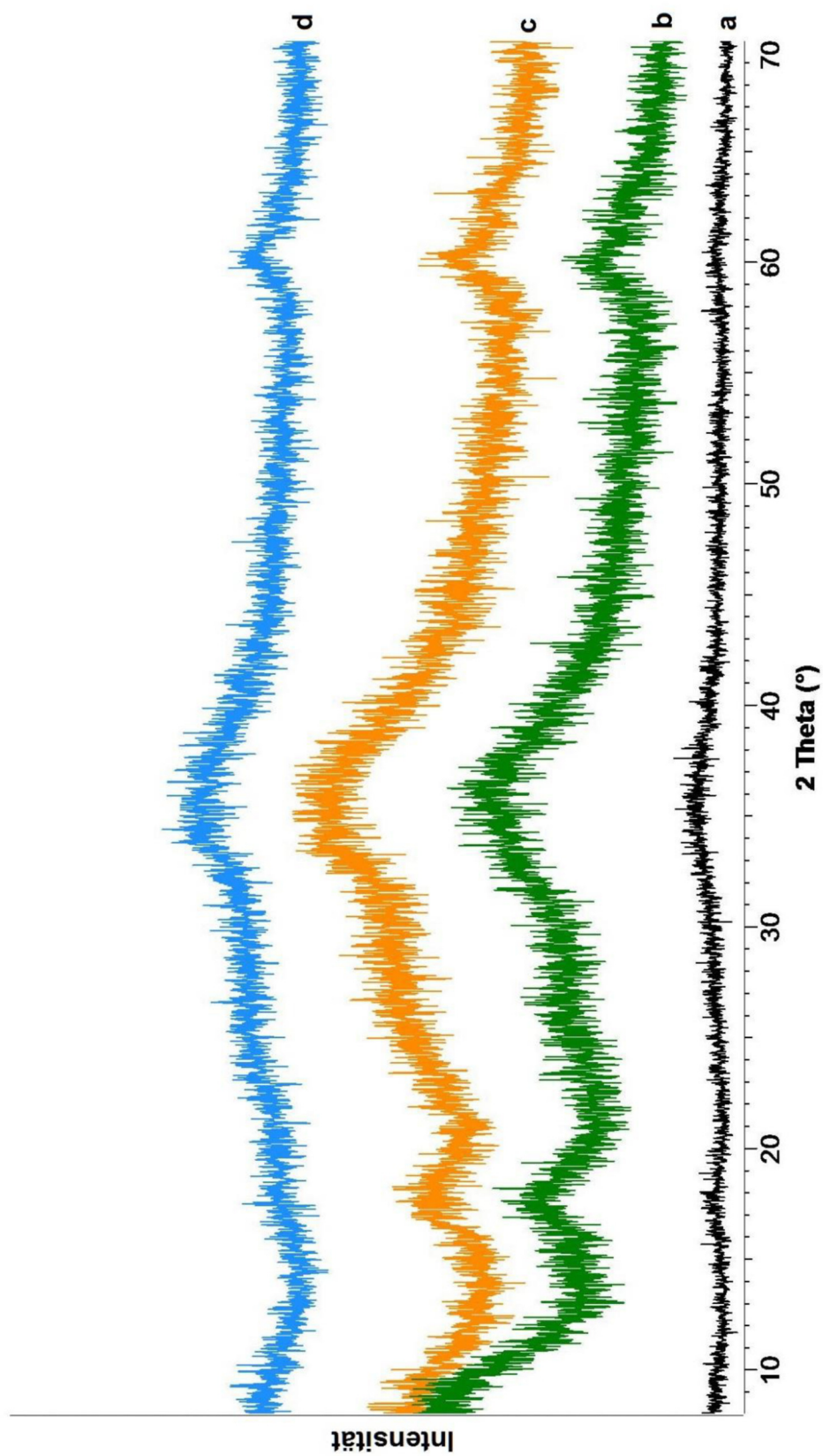


Abb. A.5: XRPD-Aufnahmen von Hellyerit nach Lagerung bei 40°C . a) nach 21 Tagen, b) nach 2 Monaten und 23 Tagen, c) nach 7 Monaten und 1 Tag, d) nach 16 Monaten und 15 Tagen. Messbedingungen: Cu-K α -Strahlung, Messbereich: $5 - 70^\circ 2\theta$, Schrittweite: $0,0175^\circ$, Zählrate: $0,2\text{ s}$.

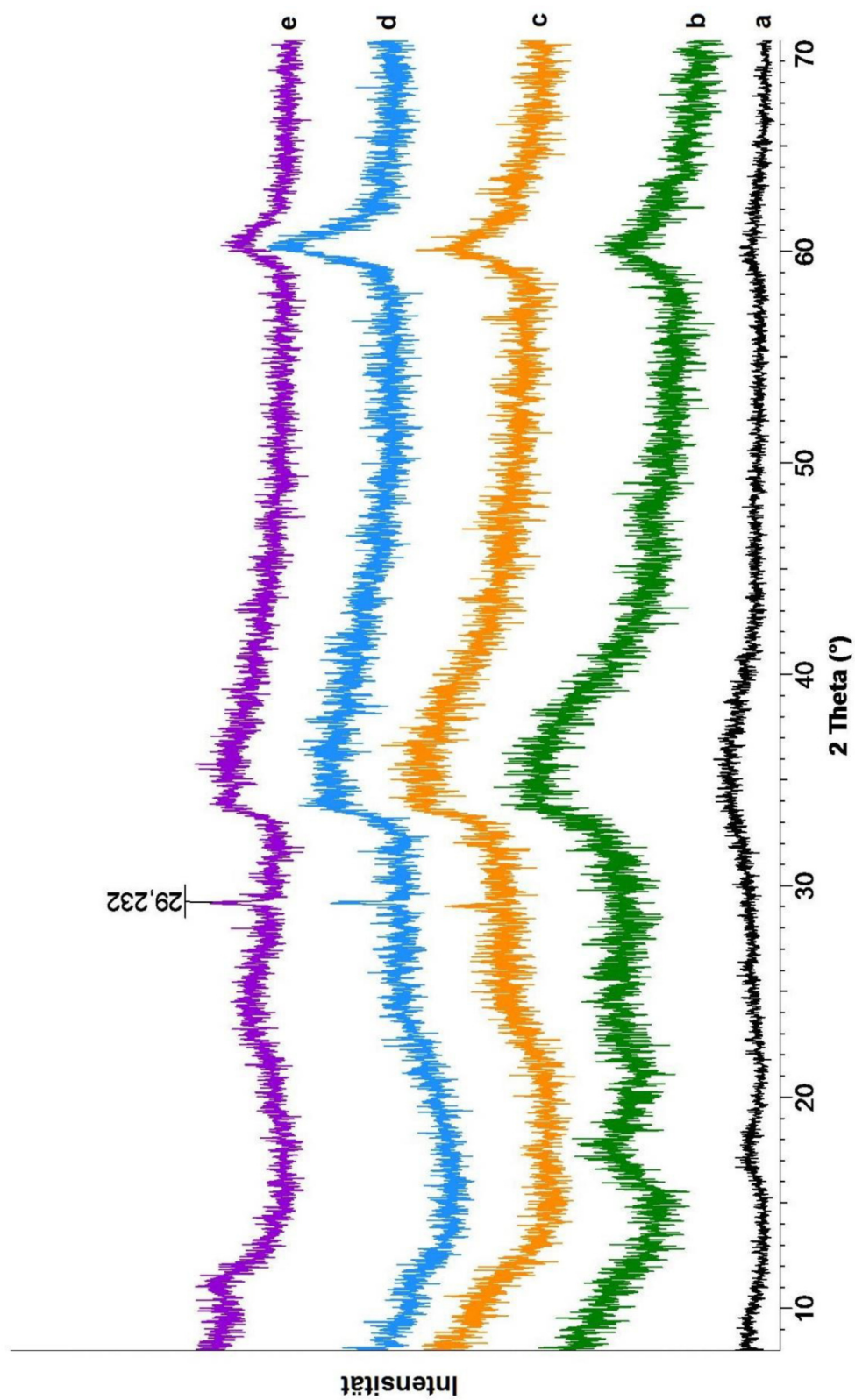


Abb. A.6: XRPD-Aufnahmen von Hellyerit nach Lagerung bei 60°C . a) nach 21 Tagen, b) nach 2 Monaten und 23 Tagen, c) nach 4 Monaten und 5 Tagen, d) nach 7 Monaten und 1 Tag, e) nach 16 Monaten und 15 Tagen. Messbedingungen: Cu-K α -Strahlung, Messbereich: $5 - 70^\circ 2\theta$, Schrittweite: $0,0175^\circ$, Zählrate: $0,2\text{ s}$.

A3 Versuche zur Darstellung von Magnesiumhydrogencarbonat

Tabelle A.22: Übersicht aller Autoklavversuche zur Herstellung von Magnesiumhydrogencarbonat.

Nr.	Ak	MgCO ₃ ·3H ₂ O	H ₂ O	weitere Edukte	Temp. ^a ϑ (°C)	Druck p (bar)	Dauer t (d)	neue Ramanbande ^b ν̄ (cm ⁻¹)	Reflexe im XRPD	Bemerkung
1	k	1,9835	0,9008	CO ₂ (g)	0 (-15)	18 – 56	5	1056, (Nes.)	Nes., Eis, X1	Kühlung mit Kühlschlange
2	k	1,9835	0,9008	1,6 g Trockeneis	0	?	10	(Nes)	n. b.	Versuch mit Trockeneis
3	k	1,9841	0,9005	CO ₂ (g)	0 (-20)	40 – 56	4	1058, (Nes.)	Nes., Eis, X1	Kühlung mit Kühlschlange
4	k	1,552	0,7035	2,4 g Trockeneis	0	?	4	(Nes.)	n. b.	Versuch mit Trockeneis
5	k	→ Versuchsabbruch aufgrund von Dichtheitsproblemen am Autoklav								
6	k	→ Versuchsabbruch aufgrund von Dichtheitsproblemen am Autoklav								
7	k	→ Versuchsabbruch aufgrund von Dichtheitsproblemen am Autoklav und ungenügender Durchmischung								
8	k	1,3839	9,46	CO ₂ (g)	0 – 40 (-65)	36 – 56	12	nicht auswertbare Spektren	Nes., Eis, X1 + 1 weiterer Reflex	Versuch mit Temperaturveränderung
9	k	1,6603	9,35	CO ₂ (g)	0 (-20)	40 – 56	14	1056	Eis, X1 + 4 weitere Reflexe	Kristalle in Kälte unter Mikroskop betrachtet: nicht durchsichtig, keine Beurteilung über Einkristallbildung möglich
10	k	-	ca. 10	CO ₂ (g)	0	56	2	n.b.	n.b.	Clathratbildung mit Endoskop beobachtet
11	g	27,67	189,19	CO ₂ (g)	0 (-20)	56	1	n.b.	Eis, X1	Test zum Handling des großen Autoklavs
12	k	0,5534	3,1172	CO ₂ (g)	0 (-20)	56	8	n.b.	Eis, X1	
13	g	138,357*	144,5	CO ₂ (g)	0 (-20)	56	7	n.b.	Eis, X2	
14	k	→ keine Auswertung möglich, da Probenahme (Versuch Lösung durch Fritte am Boden des Autoklavs abzufiltrieren) nicht funktioniert hat								
15	k	1,707	1,805	CO ₂ (g); 6,94 g EtOH	0	56	5	(Nes.)	Nes., Eis	Versuch mit EtOH
16	g	→ Versuchsabbruch, da Rührwerk defekt								

Tabelle A.22: Übersicht aller Autoklavversuche zur Herstellung von Magnesiumhydrogencarbonat – Fortsetzung.

Nr.	Ar	MgCO ₃ ·3H ₂ O	H ₂ O	weitere Edukte	Temp. ^a Θ (°C)	Druck p (bar)	Dauer t (d)	neue Ramanbande ^b ν̄ (cm ⁻¹)	Phasen laut XRPD	Bemerkung
17	k	1,002*	3,0123	CO ₂ (g)	0	18	8	1059	Eis, X2	
18	k	1,002	3,0123	CO ₂ (g)	0 (-65)	18	8	n.b.	Nes., Eis, X1	
19	k	→ keine Auswertung möglich, da Probleme bei Probennahme								
20	k	-	3,3906	CO ₂ (g); 0,29 g MgO M2923)	0	18	5	n.b.	Eis, X2	
21	k	0,501	1,5	CO ₂ (g); 1,611 g Aceton	0	18 – 20	9	1059, (Aceton)	Eis, weitere Reflexe	Versuch mit Aceton
22	k	1,002	3,011	CO ₂ (g); 3,144 g Aceton	RT (-70)	58	3	n.b.	Eis, weitere Reflexe	Versuch mit Aceton
23	k	1,002	0,875	CO ₂ (g); 9,011 g Aceton	RT (-70)	58	3	n.b.	Eis, weitere Reflexe	Versuch mit Aceton
24	k	0,501	0,431	CO ₂ (g); 4,514 g Aceton	0 (-70)	18 – 20	8	1057, (Aceton)	Eis, weitere Reflexe	Versuch mit Aceton
25	k	-	0,5	CO ₂ (g); 4,5 g Aceton	0 (-70)	18 – 20	2	n.b.	n. b.	Versuch mit Aceton
26	k	0,153	0,704	CO ₂ (g)	0 (-70)	18	8	n.b.	n. b.	Probe in Alutiegel, keine Analyse möglich
27	k	0,055	0,307	CO ₂ (g)	0 (-70)	18 – 20	7	n.b.	n. b.	Probe in Alutiegel, keine Analyse möglich
28	k	0,055	0,307	CO ₂ (g)	0 (-70)	18 – 20	4	n.b.	Eis, X1	Probe in Alutiegel - Fokussierung bei XRPD schlecht
29	k	0,055	0,307	CO ₂ (g)	0 (-70)	18 – 20	3	n.b.	n. b.	Probe in Alutiegel, keine Analyse möglich

Tabelle A.22: Übersicht aller Autoklavversuche zur Herstellung von Magnesiumhydrogencarbonat – Fortsetzung.

Nr.	Ak	MgCO ₃ ·3H ₂ O	H ₂ O	weitere Edukte	Temp. ^a	Druck	Dauer	neue Ramanbande ^b	Phasen laut XRPD	Bemerkung
		m (g)	m (g)		ϑ (°C)	p (bar)	t (d)	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)		
30	k	0,055	0,307	CO ₂ (g)	0 (-70)	18 – 20	3	n.b.	n.b.	Probe in Alutiegel, keine Analyse möglich
31	k	0,086	0,4852	CO ₂ (g)	0 (-70)	18 – 20	4	n.b.	Eis, X1	Probetiegel aus Teflonfolie
32	k	0,154	0,869	CO ₂ (g)	0 (-70)	18 – 20	4	n.b.	Eis, X1	Probetiegel aus Teflonfolie
33	k	0,154	0,87	CO ₂ (g)	0 (-70)	18 – 20	3	n.b.	Eis, X1	Probetiegel aus Teflonfolie
34	k	-	3,3903	CO ₂ (g); 0,2909 g MgO	0 (-70)	18 – 20	3	n.b.	Eis, X1	Probetiegel aus Teflonfolie
35	k	1,003	3,0044	CO ₂ (g)	0 (-70)	18 – 20	3	n.b.	Eis, X1	Probetiegel aus Teflonfolie
36	k	1	3,0025	CO ₂ (g)	0 (-70)	18 – 20	7	n.b.	Eis, X1	Probetiegel aus Teflonfolie
37	k	-	1	CO ₂ (g)	0 (-70)	18 – 20	3	n.b.	Eis, X1	Probetiegel aus Teflonfolie

a) Die zuerst angegebene Zahl bezeichnet die Temperatur, welche während der Versuchsdauer am Kryostaten eingestellt wurde. Der in Klammern gesetzte Zahlenwert bezeichnet die Temperatur, bei welcher der Autoklav geöffnet wurde.

b) Angegeben sind die Wellenzahlen, bei denen neue Ramanbanden zu erkennen waren. Die Ramanbanden der in Klammern gesetzten Ausgangsstoffe wurden ebenfalls beobachtet.

Ak Autoklav, k kleiner Autoklav, g großer Autoklav, Nes. Nesquehonit, Bi Bischoffit, EtOH Ethanol, n.b. nicht bestimmt, * mit NaNO₃ verunreinigt
 grau markierte Versuche: Vorversuche ohne Nesquehonit bzw. MgO oder fehlgeschlagene Versuche aufgrund apparativer Probleme

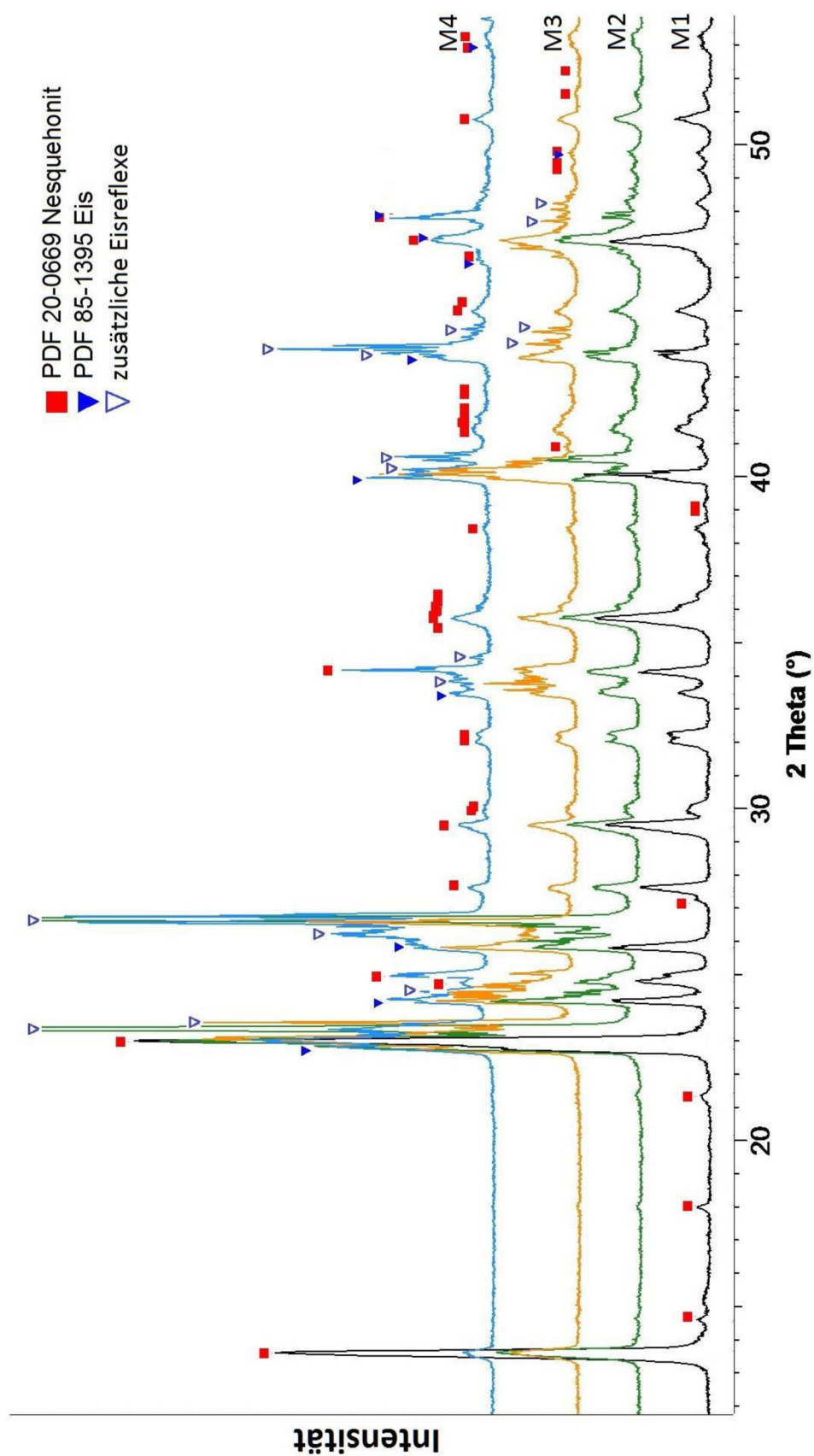


Abb. A.7: Verschiebung und Aufspaltung der Eisreflexe durch Eiswachstum auf Kühlblock ohne Probekappe. Ohne Folie oder Probekappe auf Kühlblock, reiner Nesquehonit als Referenz, M1 – M4: Messungen 1 – 4, nach jeweils ca. 15 min ohne Neueinstellung des Fokus. Messbedingungen: Cu-K α -Strahlung, Messbereich: 5 – 70° 2 θ , Schrittweite: 0,0175°, Zählrate: 0,25 s.

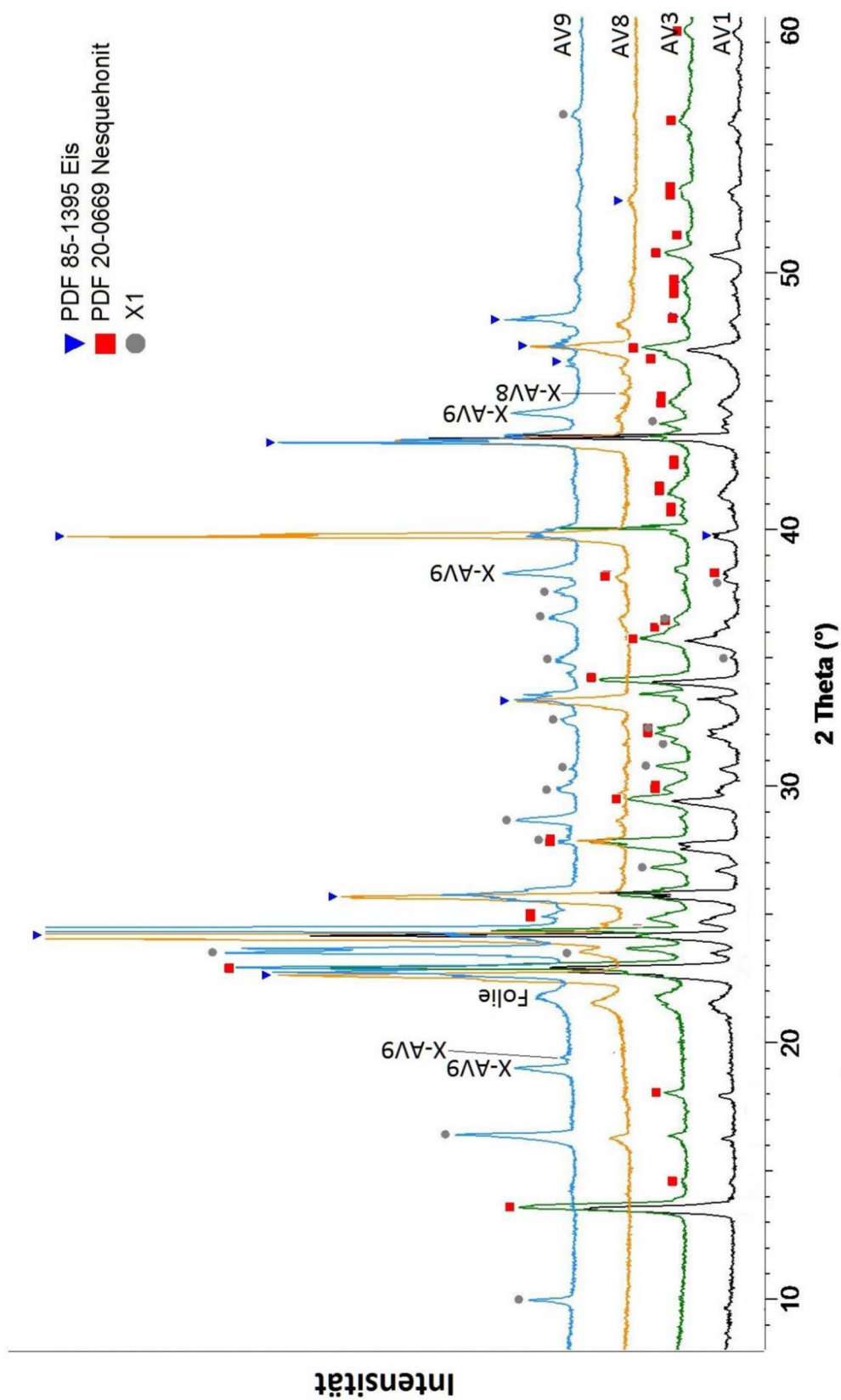


Abb. A.8: XRPD-Aufnahmen von kalten Proben aus Autoklavversuchen 1, 3, 8 und 9. Kühlblock mit Folie, X1: Reflexe, die sich keiner bekannten Phase zuordnen lassen und bereits bei AV 1 auftreten. Messbedingungen: Cu-K α -Strahlung, Messbereich: 5 – 70° 2 θ , Schrittweite: 0,0175°, Zählrate: 0,2 s.

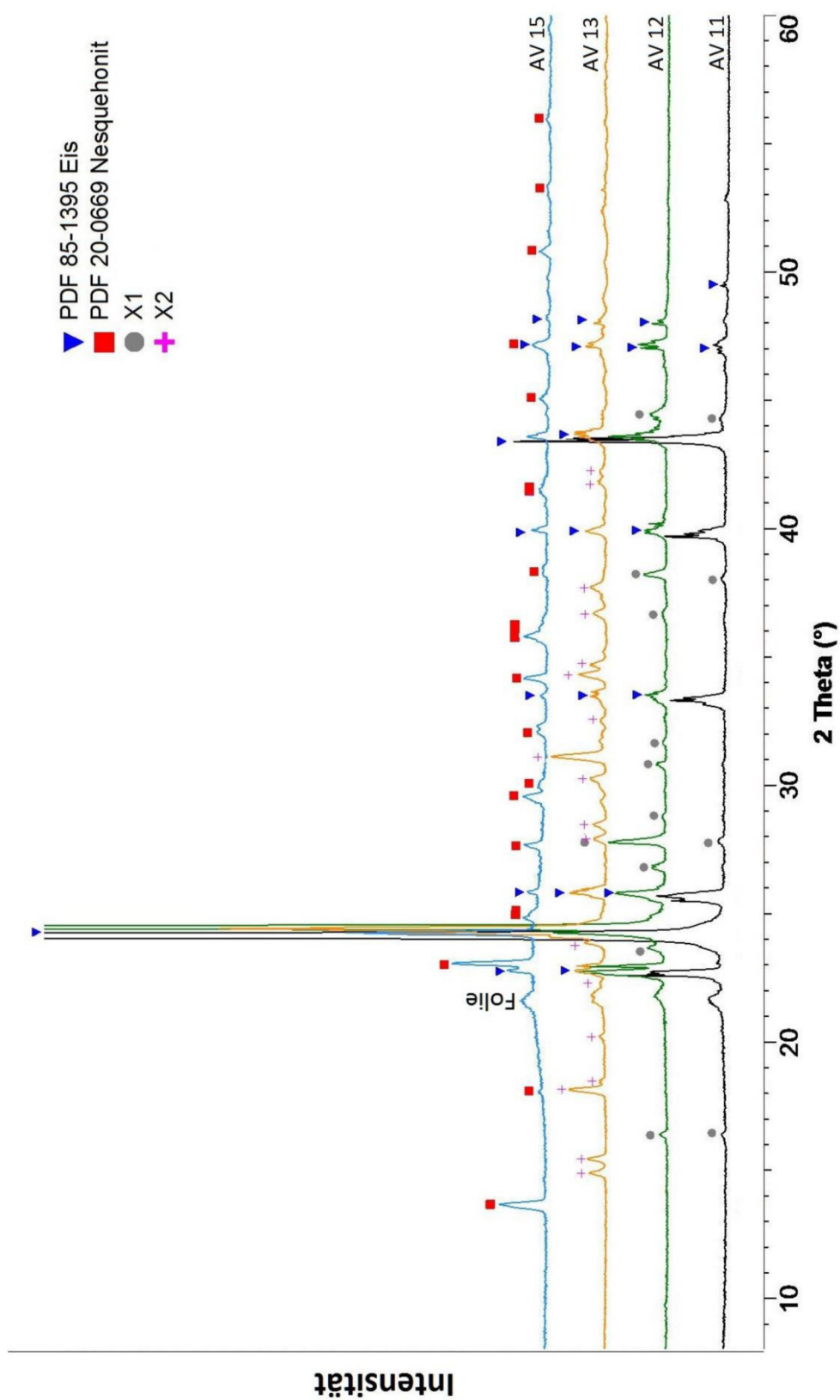


Abb. A.9: XRPD-Aufnahmen von kalten Proben aus Autoklavversuchen 11, 12, 13 und 15. Kühlblock mit Folie, X1: Reflexe, die sich keiner bekannten Phase zuordnen lassen und bereits bei AV 1 auftreten, X2: Reflexe, die sich keiner bekannten Phase zuordnen lassen und ab AV 13 auftreten. Messbedingungen: Cu-K α -Strahlung, Messbereich: 5 – 70° 2 θ , Schrittweite: 0,0175°, Zählrate: 0,2 s.

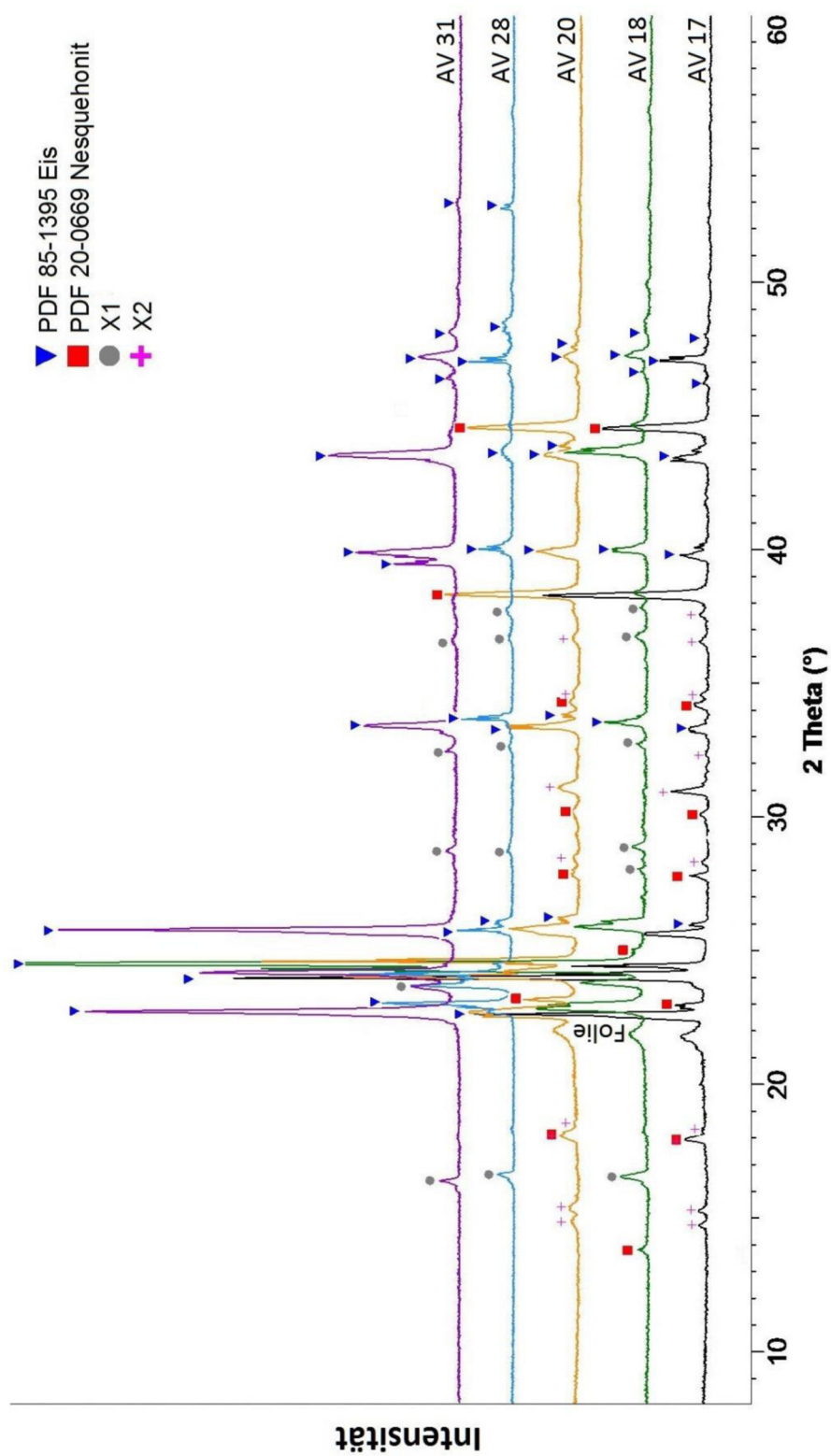


Abb. A.10: XRPD-Aufnahmen von kalten Proben aus Autoklavversuchen 17, 18, 20, 28 und 31. AV 17 – 28 Kühlblock mit Folie, AV 31: Kühlblock ohne Folie, X1: Reflexe, die sich keiner bekannten Phase zuordnen lassen und bereits bei AV 1 auftreten, X2: Reflexe, die sich keiner bekannten Phase zuordnen lassen und bei AV 13, 17 und 20 auftreten. Messbedingungen: Cu-K α -Strahlung, Messbereich: 5 – 70° 2 θ , Schrittweite: 0,0175°, Zählrate: 0,2 s.

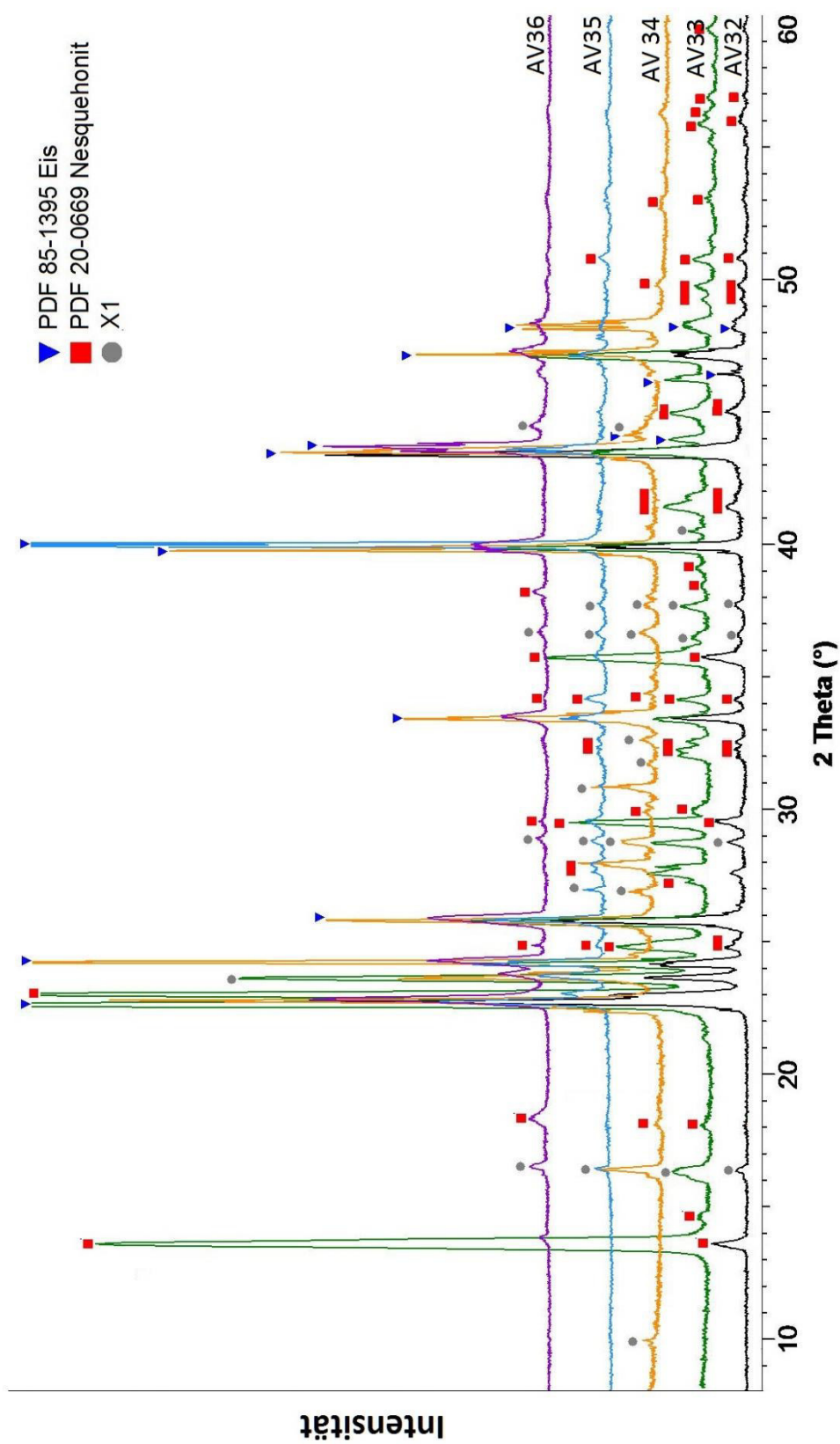


Abb. A.11: XRPD-Aufnahmen von kalten Proben aus Autoklavversuchen 32 – 36. AV 32 – 34: Kühlblock ohne Abdeckung, AV 35 und 36: Kühlblock mit Probekappe, X1: Reflexe, die sich keiner bekannten Phase zuordnen lassen und bereits bei AV 1 auftreten. Messbedingungen: Cu-K α -Strahlung, Messbereich: 5 – 70° 2 θ , Schrittweite: 0,0175°, Zählrate: 0,2 s.

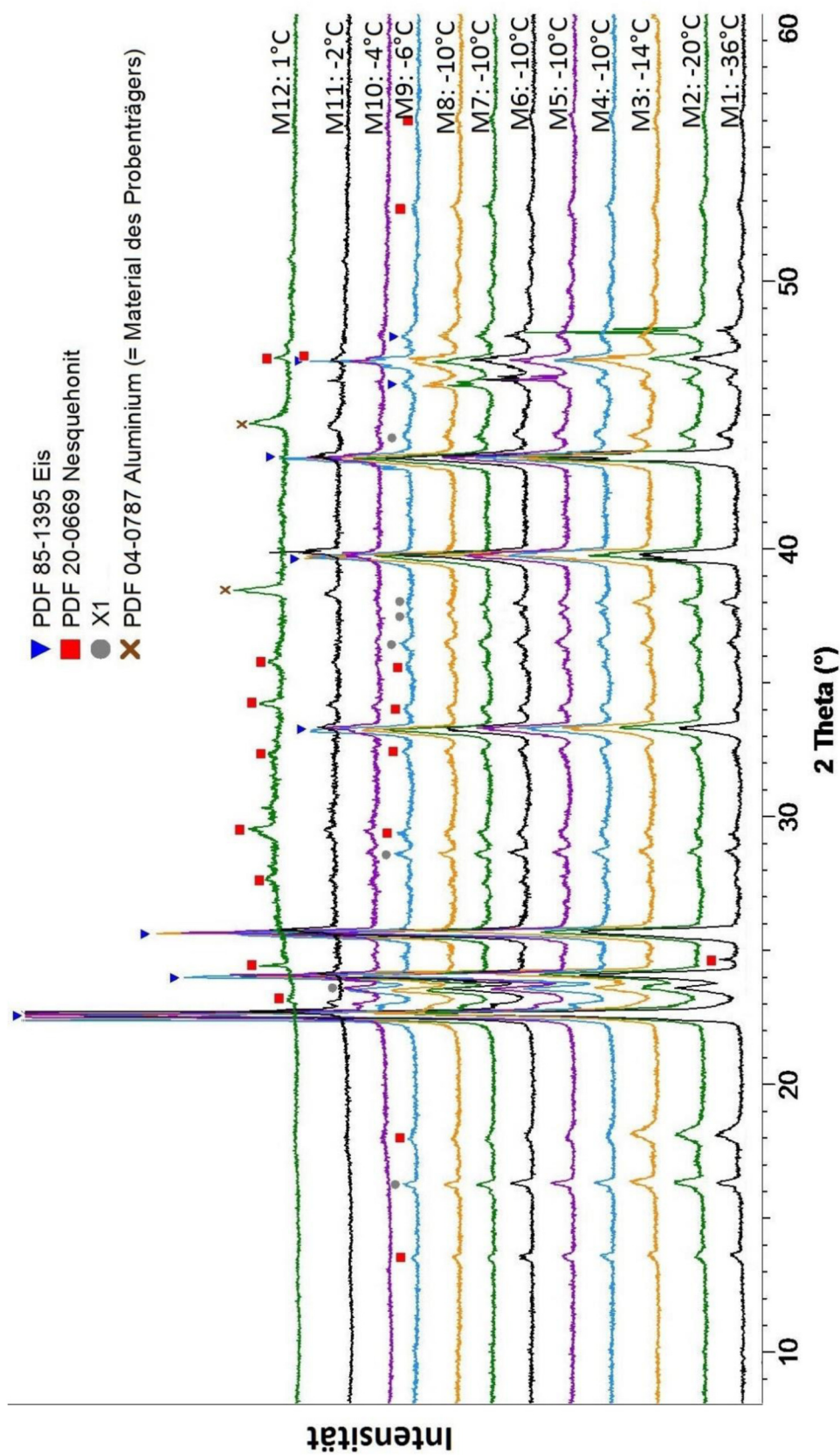


Abb. A.12: XRPD-Aufnahmen von Probe aus AV 36 bei verschiedenen Temperaturen auf Kühlblock mit Probekappe. Die angegebenen Temperaturwerte beziehen sich auf den gemessenen Wert im Kühlblock unterhalb des Probetellers vor der jeweiligen Messung. X1: Reflexe, die sich keiner bekannten Phase zuordnen lassen und bereits bei AV 1 auftreten. Messbedingungen: Cu-K α -Strahlung, Messbereich: 5 – 70° 2 θ , Schrittwerte: 0,0175°, Zählrate: 0,2 s.

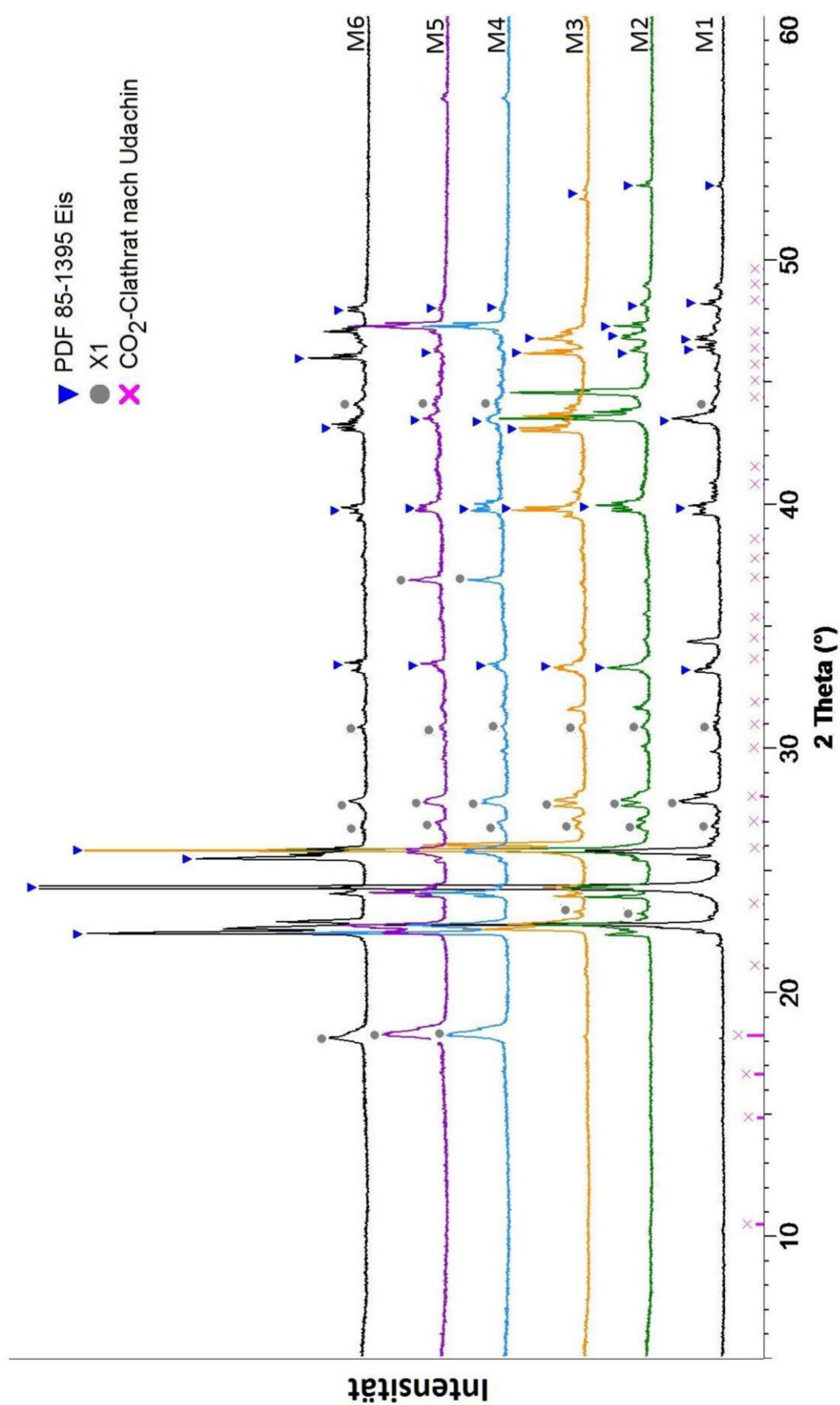


Abb. A.13: XRPD-Aufnahmen von AV 37 (Eis + CO₂) auf Kühlblock mit Probekappe. Bei den Messungen M1 – M3 wurde jeweils die gleiche Stelle fokussiert, bei M4 – M6 eine andere Stelle der Probe. X1: Reflexe, welche auch in vielen anderen Autoklavversuchen auftreten. Messbedingungen: Cu-K α -Strahlung, Messbereich: 5 – 70° 2 θ , Schrittweite: 0,0175°, Zählrate: 0,2 s.

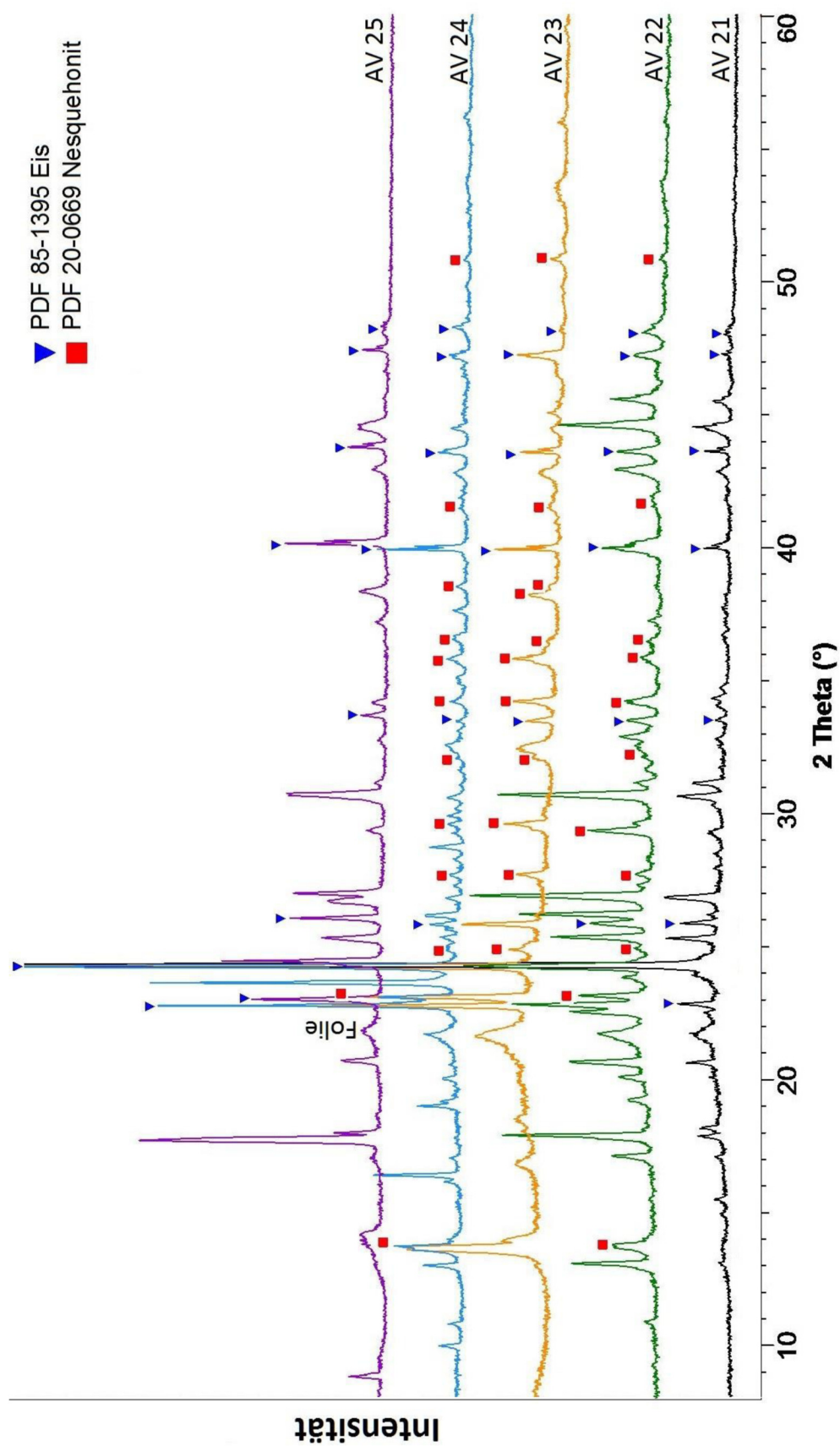


Abb. A.14: XRPD-Aufnahmen der kalten Proben von AV 21 – 25 (Versuche mit Aceton). Reflexe von X1 oder X2 konnten nicht zugeordnet werden. Kühlblock mit Folie, Messbedingungen: Cu-K α -Strahlung, Messbereich: 5 – 70° 2 θ , Schrittweite: 0,0175°, Zählrate: 0,2 s.

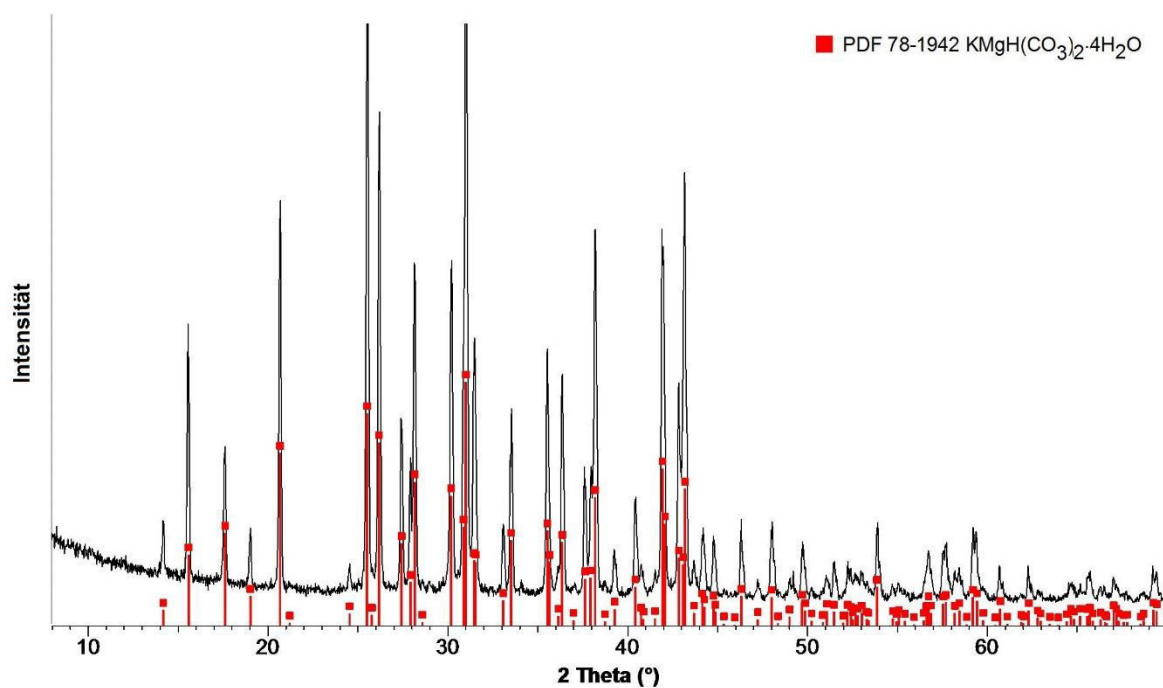
A4 Löslichkeitsversuche von $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 

Abb. A.15: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Referenz PDF 78-1942 nach Fernandes, Tellgren und Olovson [Fern 1988], Messbedingungen: Cu-K α -Strahlung, Messbereich: 5 – 70° 2 θ , Schrittweite: 0,0175°, Zählrate: 0,2 s.

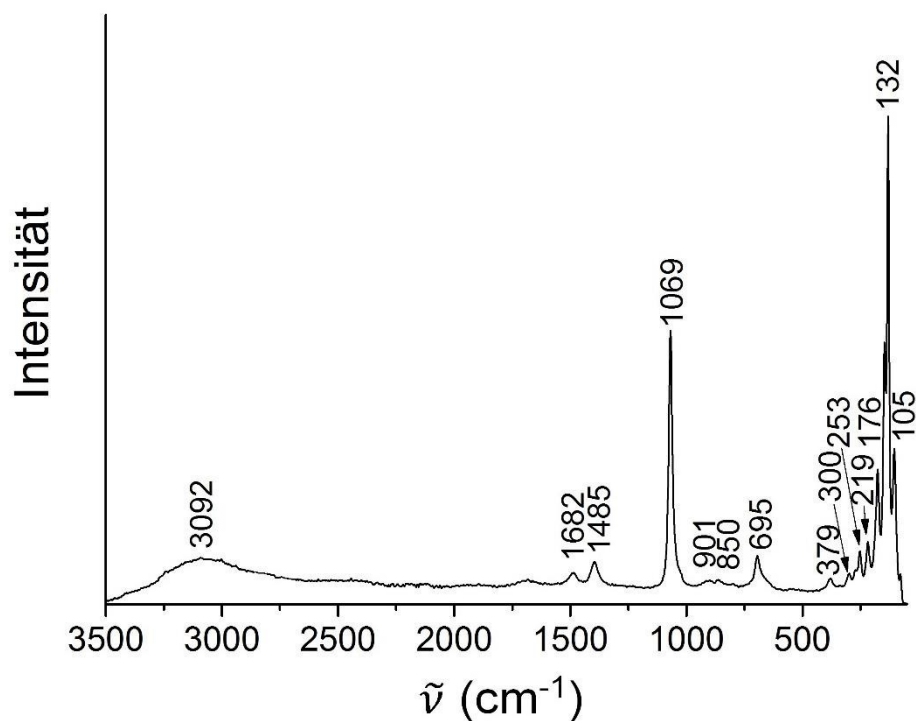


Abb. A.16: Ramanspektrum von $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Das Spektrum passt zur Referenz von Dahm [Dahm 2000] (Spektrometer: FT-Spektrometer RFS100/S).

Tabelle A.23: Übersicht der Löslichkeitsversuche von $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

c	LV 12a	LV 12b	LV 1c	LV 1d	LV 2c	LV 2d	LV 5a	LV 5b	LV 7a	LV 7b
Einwaagen										
KCl	m (g)	0	0	4,4735	4,4735	6,7100	6,7095	16,7742	16,7738	44,7304
H ₂ O	m (g)	100,00	100,00	149,99	150,00	150,01	150,03	150,02	150,00	150,02
$\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	m (g)	15,0001	15,0001	10,0004	9,9999	8,0001	8,0001	9,0000	9,0003	7,0000
Versuchsdauer	t (d)	9	9	7	7	21	21	7	7	7
Temperatur	ϑ (°C)	25	25	25	25	25	25	25 – 28	25 – 28	25 – 27
Bodenkörper laut Ramanspektroskopie^a										
		Nes., DS	Nes., DS	DS	DS	DS	DS	DS	DS	DS
Titrationsergebnisse (inkl. Standardabweichung $\sigma_{\bar{x}}$)										
Molalität (Mg^{2+}) in Probelösung	m (mol/kg (H ₂ O))	0,1376 ±0,1E-3	0,1368 ±0,1E-3	0,1619 ±0,1E-3	0,1600 ±0,1E-3	0,1466 ±0,1E-3	0,1528 ±0,1E-3	0,1256 ±0,2E-3	0,1299 ±0,1E-3	0,0980 ±0,1E-3
Molalität (Cl^-) in Probelösung	m (mol/kg (H ₂ O))	-	-	0,4074 ±0,4E-3	0,4069 ±0,2E-3	0,6160 ±0,7E-3	0,6176 ±0,3E-3	1,5001 ±0,8E-3	1,4989 ±1,0E-3	4,0537 ±1,5E-3
Molalität ($2\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$) in Probelösung	m (mol/kg (H ₂ O))	0,6017 ±0,3E-3	0,6012 ±1,2E-3	0,4899 ±0,1E-3	0,4834 ±1,1E-3	0,4443 ±0,5E-3	0,4656 ±0,2E-3	0,3842 ±0,1E-3	0,3886 ±0,8E-3	0,2991 ±0,1E-3
Molalität (K^+) in Probelösung (aus Ionenbilanz)	m (mol/kg (H ₂ O))	0,3265 ±0,3E-3	0,3277 ±0,1E-3	0,5735 ±0,9E-3	0,5703 ±1,4E-3	0,7672 ±1,2E-3	0,7776 ±0,6E-3	1,6330 ±1,3E-3	1,6277 ±2,2E-3	4,1521 ±15,1E-3
Abweichungen der bestimmten Molalitäten im Vergleich zur Ansatzberechnung mit ChemSage										
Mg^{2+}	(%)	6,69	6,01	0,57	-0,61	-4,20	-0,12	-5,53	-2,23	-5,81
Cl^-	(%)	-	-	2,88	2,75	3,53	3,80	0,74	0,67	1,93
$2\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$	(%)	0,55	0,47	0,26	-1,07	-3,98	0,61	-3,97	-2,88	-4,68
K^+	(%)	-4,26	-3,90	1,87	1,30	2,2	3,40	0,55	0,23	1,81
Mittelwerte (= Grundlage für Berechnungen mit ChemSage)										
Molalität (Mg^{2+}) in Probelösung	m (mol/kg (H ₂ O))		0,1372		0,1610		0,1497		0,1278	0,0984
Molalität (Cl^-) in Probelösung	m (mol/kg (H ₂ O))		0,0000		0,4072		0,6168		1,4995	4,0518
Molalität ($2\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$) in Probelösung	m (mol/kg (H ₂ O))		0,6015		0,4867		0,4550		0,3864	0,2995
Molalität (K^+) in Probelösung	m (mol/kg (H ₂ O))		0,3271		0,5719		0,7724		1,6304	4,1581

^a DS: $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Nes.: $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

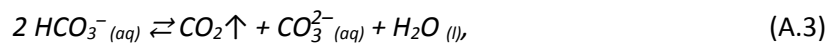
Berechnungen zur Bildung von $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Mutterlösungen nach Versuchsende: In den LV 1, 2, 5, 7 wurde $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als Feststoff mittels Ramanspektroskopie identifiziert. Für die Löslichkeitskonstante von $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gilt:

$$K_L = a(\text{K}^+)a(\text{Mg}^{2+})a(\text{HCO}_3^-)a(\text{CO}_3^{2-})a(\text{H}_2\text{O})^4 \quad (\text{A.1})$$

Zur Vereinfachung wird im Folgenden und $a(\text{K}^+)a(\text{Mg}^{2+})a(\text{H}_2\text{O})^4 = \text{const.}$ und $a(\text{HCO}_3^-) = b$ und $a(\text{CO}_3^{2-}) = c$ gesetzt und außerdem näherungsweise angenommen, dass der Aktivitätskoeffizient gleich 1 ist, d.h.

$$K_L = \text{const.} \cdot b \cdot c \quad (\text{A.2})$$

Entweicht nun CO_2 , wird folgende Gleichgewichtsreaktion auf die rechte Seite verschoben:



d.h. die Konzentration von HCO_3^- verringert sich um den Betrag $2x$ während sich die Konzentration von CO_3^{2-} um den Betrag x erhöht. Damit ergibt sich für Q_L :

$$Q_L = \text{const.} \cdot (b - 2x) \cdot (c + x) \quad (\text{A.4})$$

Wenn $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ausfällt, muss K_L überschritten werden, d.h.

$$Q_L > K_L \quad (\text{A.5})$$

Damit Gleichung A.5 stimmt, muss gelten

$$(b - 2x)(c + x) > bc \quad (\text{A.6})$$

$$bc + bx - 2cx - 2x^2 > bc \quad (\text{A.7})$$

$$bx - 2cx - 2x^2 > 0 \quad (\text{A.8})$$

$$x(b - 2c - 2x) > 0, \text{ mit } x > 0 \quad (\text{A.9})$$

$$b > 2c + 2x \quad (\text{A.10})$$

Sowohl der Umsatz x als auch die Carbonatkonzentration c sind im Vergleich zur Hydrogencarbonatkonzentration b sehr klein (bei den hier vorliegenden pH-Werten bis ca. 8), d.h. die Ungleichung A.10 wird erfüllt. Damit wurde gezeigt, dass eine CO_2 -Druckabsenkung zur Überschreitung des Löslichkeitsproduktes K_L und damit zur Ausfällung von $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ führt. Entsprechende Testrechnungen mit ChemSage belegen diese Tatsache ebenfalls (Tabelle A.24 und Tabelle A.25).

Analoge Berechnungen lassen sich für LV 12 aufstellen, in welchem Nesquehonit ausfällt.

Tabelle A.24: Testrechnungen zur Niederschlagsbildung von $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ beim Absinken von $f(\text{CO}_2)$ mittels ChemSage – Eingabe.

Eingabe in ChemSage:	Water/AQU/ w 150
	KHCO3.MgCO3.4H2O w 9
	KCl w 11.1830
	CO2(gas)/GAS/ a 1,0.5,-0.1
p (ges)	5 bar
T	298,15 K
	Magnesit und Hydromagnesit unterdrückt
Datenbasis:	HMW84CR.DAT

Tabelle A.25: Testrechnungen zur Niederschlagsbildung von $\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ beim Absinken von $f(\text{CO}_2)$ mittels ChemSage – Ergebnisse.

	Einwaage	Niederschlag	Niederschlag	gelöst
$f(\text{CO}_2)$	$\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{KMgH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
bar	m in g	n in mol	m in g	m in g
1	9	1,31E-02	3,367	5,633
0,9	9	1,37E-02	3,512	5,488
0,8	9	1,43E-02	3,668	5,332
0,7	9	1,50E-02	3,839	5,161
0,6	9	1,57E-02	4,029	4,971
0,5	9	1,65E-02	4,243	4,757

pH-Wert-Verlaufskontrolle: Jeweils vor und nach den pH-Messungen in der Lösung wurde mit Standardpufferlösungen (pH 4, 7 und 10) eine Kalibrierfunktion erstellt und anschließend die gemessenen Spannungswerte in experimentelle pH-Werte umgerechnet (Tabelle A.26). Zu beachten ist, dass dieser experimentelle pH-Wert nicht dem Wert $-\lg(m[\text{H}_3\text{O}^+])$ entspricht, da die hohe Kaliumionenkonzentration einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss ausübt [Oest 2009; Altm 2003]. Der Einfluss der KCl-Konzentration wurde durch Bestimmung des Korrekturfaktors A ermittelt. Es gilt

$$-\lg(m_{\text{H}_3\text{O}^+}) = \text{pH}_{\text{exp}} + A \quad (\text{A.11})$$

Für die Bestimmung von A wurden 0,001, 0,01 und 0,05 molale HCl-Lösungen vorgelegt und durch KCl-Zugabe die gewünschte Konzentration an KCl eingestellt. Anschließend wurde die Differenz aus

dem experimentell bestimmten pH-Wert, welcher aus den gemessenen Spannungswerten über eine Kalibrationsgleichung gewonnen wurde, und dem theoretischem pH-Wert der HCl-Lösung berechnet. Für eine 4 molale KCl-Lösung $A = 0,34 (\pm 0,05)$ erhalten (Tabelle A.26).

Tabelle A.26: Ergebnisse der pH-Messungen der LV 7a und 7b.

Versuchstag		LV 7a	LV 7b
1 (vor CO ₂ -Einleitung)	U (mV)	-157,9	-158,1
	pH(exp)	9,42	9,42
	$-\lg(m[\text{H}_3\text{O}^+])$	9,76	9,76
4 (Suspension)	U (mV)	-25	-22,7
	pH(exp)	7,11	7,08
	$-\lg(m[\text{H}_3\text{O}^+])$	7,45	7,42
7 (Suspension)	U (mV)	-21,8	-21,1
	pH(exp)	7,04	7,03
	$-\lg(m[\text{H}_3\text{O}^+])$	7,38	7,37
8 (Suspension)	U (mV)	-20,5	-20,6
	pH(exp)	7,01	7,01
	$-\lg(m[\text{H}_3\text{O}^+])$	7,35	7,35
8 (Restlösung)	U (mV)	-49,3	-46,6
	pH(exp)	7,53	7,49
	$-\lg(m[\text{H}_3\text{O}^+])$	7,87	7,83
9 (Restlösung)	U (mV)	-44,8	-58,9
	pH(exp)	7,48	7,73
	$-\lg(m[\text{H}_3\text{O}^+])$	7,82	8,07

Die Magnesiumionenkonzentration beeinflusst prinzipiell ebenfalls die Differenz zwischen dem experimentellen pH-Wert und dem $-\lg(m[\text{H}_3\text{O}^+])$ -Wert. Bei den hier vorliegenden geringen Konzentrationen von 0,104 mol/kg(H₂O) liegt diese Differenz jedoch innerhalb des Fehlers von 0,05 Einheiten [Oest 2009] und wurde deshalb nicht näher untersucht.

A5 Löslichkeitsversuche von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Tabelle A.27: Übersicht der Löslichkeitsversuche von $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Löslichkeitsversuch	LV 9a	LV 9b	LV 10a	LV 10b	LV 11a	LV 11b	LV 13a	LV 13b	LV 14a	LV 14b
Einwaagen										
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	153,03	153,04	153,03	153,03	153,05	153,05	75,00	75,00	89,99	90,01
$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9,9999	10,0007	20,0002	20,0003	30,0000	30,0000	10,0009	10,0011	5,0007	5,0007
H_2O	50,010	50,000	50,000	50,030	50,000	49,998	50,000	50,000	50,000	50,000
Versuchsdauer	7	7	13	13	7	7	6	6	7	7
Temperatur	25	25	25 – 27	25 – 27	25	25	25	25	25	25
Bodenkörper laut Ramanspektroskopie^a	DS	DS	DS	DS	DS	DS	Nes.	Nes.	DS	DS
Titrationsergebnisse (inkl. Standardabweichung $\sigma_{\bar{x}}$)										
Molalität (Mg^{2+}) in Probelösung	5,3897 $\pm 0,0011$	5,4157 $\pm 0,0020$	5,1584 $\pm 0,0112$	5,1218 $\pm 0,0053$	4,7519 $\pm 0,0027$	4,7144 $\pm 0,0036$	4,1820 $\pm 0,0030$	4,2229 $\pm 0,0010$	4,3913 $\pm 0,0009$	4,3890 $\pm 0,0006$
Molalität (Cl^-) in Probelösung	10,8243 $\pm 0,0054$	10,9032 $\pm 0,0091$	10,3175 $\pm 0,0125$	10,3322 $\pm 0,0012$	9,5050 $\pm 0,0021$	9,4257 $\pm 0,0026$	8,3206 $\pm 0,0010$	8,3856 $\pm 0,0018$	8,7130 $\pm 0,0074$	8,7672 $\pm 0,0029$
Molalität ($\text{HCO}_3^- + 2\text{CO}_3^{2-}$) in Probelösung	0,01814 $\pm 4,1\text{E-}4$	0,01893 $\pm 3,2\text{E-}4$	0,03015 $\pm 0,9\text{E-}4$	0,03064 $\pm 0,4\text{E-}4$	0,03496 $\pm 0,4\text{E-}4$	0,05202 $\pm 2,2\text{E-}4$	0,18884 $\pm 2,3\text{E-}4$	0,21932 $\pm 7,3\text{E-}4$	0,11415 $\pm 1,7\text{E-}4$	0,11562 $\pm 1,0\text{E-}4$
Mittelwerte (=Grundlage für ChemSage-Berechnungen)										
Molalität (Mg^{2+}) in Probelösung	m (mol/kg (H_2O))	5,4027		5,1401	4,7332			4,2024		4,3902
Molalität (Cl^-) in Probelösung	m (mol/kg (H_2O))	10,8637		10,3249	9,4653			8,3531		8,7401
Molalität ($\text{HCO}_3^- + 2\text{CO}_3^{2-}$) in Probelösung	m (mol/kg (H_2O))	0,0185		0,0304	0,0435			0,2041		0,1149
$(\text{m}(\text{Cl}^-) + \text{m}(\text{HCO}_3^- + 2\text{CO}_3^{2-})) / 2$	m (mol/kg (H_2O))	5,4411		5,1776	4,7544			4,2786		4,4275

^a DS: $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Nes.: $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

